# Monographien

über

# chemisch-technische Fabrikationsmethoden

unter Mitwirkung von

Dr. Berge, Bunzlau i. Schl.; Dr. C. Richard Böhm, Berlin, Professor M. Bottler, Würzburg; Dr. R. Dietz, Professor an der Technischen Hochschule, Dresden, Patentanwalt Dr. Jul. Ephraim, Berlin, Dr. F. Erban, Privatdozent an der Technischen Hochschule Wien; Fabrikdirektor M. Feigensohn, Engis b. Lüttich; Dr. med. Floret, Fabriksarzt der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Dipl.-Ing. Dr. F. Graefe, Chemiker der A. Riebeckschen Montanwerke, Webau; Dr. Große-Bohle, städtischer Chemiker zu Köln; Dr. H. Grossmann, Privatdozent an der Universität Berlin; Dr. J. Grossmann, Manchester; Dr. Ritter von Grueber †; Oberbergrat Dr. Heintze, Betriebsdirektor der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Meißen, Dr. P. Herrmann, Betriebsassistent der Zuckerraffinerie Oschersleben; Kais. Regierungsrat A. von Jhering, Berlin; Fabrikbesitzer Rich. Jahr, Dresden; Dr. Richard Kißling, Bremen, Max Klar, Hannover; Dr. R. Knoll, Wien; Prof. Dr. R. Kremann, Graz; Dr. Kubierschky, Eisenach; Dr. Béla Lach, Wien; Prof. Dr. Leimbach, Heidelberg; Ferd. M. Meyer, Malstatt-Burbach; Dr. Theodor Meyer, Charlottenburg, Dr. M. Mitreiter, Lübtheen in Meckl.; Regierungsrat Momber, Berlin; Dr. B. Mulert, Berlin-Wilmersdorf; Dr. Nauß, Betriebschemiker der Städt. Gaswerke, Breslau; Paul Neumann, Betriebsassistent der Zuckerfabrik Brühl; Hugo Petersen, Berlin; Dr. Prätorius, Duisburg; Dr. Karl Riemann, Dezernent im Kalisyndikat, G. m. b. H., Leopoldshall-Staßfurt, Dr.-Ing. Schütz, Kalk b. Köln; Dr. A. Spilker, Direktor der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, Dr. H. Teichmann, Chemiker der Chem. Fabrik Kunheim & Co., Niederschöneweide-Berlin; Dr. C. Trenzen, Köln; Dr. Leo Ubbelohde, Dozent an der Technischen Hochschule, Karlsruhe; Dr. Carl Uebel, techn. Chemiker, Darmstadt; Ludwig Wickop, Berlin; Direktor A. Wocke, Nienburg a. Weser,

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

L. Max Wohlgemuth,

wissenschaftlichem Beirat in der Chemischen Fabrik
Th. Goldschmidt, Essen-Ruhr.

## Band XXIII.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp
1911.

Die

# Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten.

Von

Dr.-Ing. **E. Schütz.**

---

Mit 22 in den Text gedruckten Abbildungen.



**Halle a. S.**
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1911.


INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE
LIBRARY
BANGALORE

# Vorwort.

Über die Herstellung der Bisulfite und Sulfite ist in der Literatur nur recht wenig zu finden, auch gab es bis jetzt keine zusammenhängenden Angaben hierüber.

Verfasser hat versucht, in dem vorliegenden Buche eine Darstellung der am meisten verlangten und fabrizierten Salze der schwefligen Säure zu geben; ein Teil der gemachten Ausführungen beruht auf Angaben aus der eigenen Praxis des Verfassers. Der Leser, der sich mit diesem Gegenstande befassen muß, dürfte daher vielleicht manchen Fingerzeig finden, der für ihn von Wert sein könnte.

Kalk bei Köln, März 1911.

**Der Verfasser.**

I. Kapitel.

# Die Erzeugung der schwefligen Säure.

Die Bildung von Schwefeldioxyd erfolgt durch Oxydation von metallischem Schwefel oder Metallsulfiden unter Zuhilfenahme der atmosphärischen Luft. Bei diesem Prozesse entsteht stets neben der schwefligen Säure auch Schwefeltrioxyd; letzteres wurde aber bei der Bildung der neutralen oder sauren schwefligsauren Salze ebenfalls in Wirksamkeit treten und die Reinheit der Produkte beeinträchtigen. Es entstehen bei der Verbrennung von Schwefel zu $SO_2$ bis 2,8 % $SO_3$. Beim Abrosten von Kiesen usw. steigt dieser Gehalt sogar bis zu 13,1 %. Er ist bei den Feinkiesöfen geringer als bei den Stückkiesöfen, da bei letzteren die hohere Kiesschicht als Kontaktsubstanz wirkt, die die Bildung von $SO_3$ befördert. Wie man später ersehen wird, muß dafur Sorge getragen werden, daß das Schwefeltrioxyd bezw. die sich daraus bildende Schwefelsaure aus den schwefligsauren Gasen durch geeignete Vorrichtungen entfernt werden.

Ein Gasstrom von schwefliger Säure, der auch Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd enthält, erscheint an der Luft wie ein weißer Nebel. Reines $SO_2$-Gas dagegen ist vollständig farblos und besitzt den bekannten stechenden Geruch; das spezifische Gewicht der schwefligen Säure, Luft = 1 gesetzt, ist 2,22; 1 Liter $SO_2$ wiegt bei 0 ° C und 760 mm Druck 2,862 g. Die Bildungswärme ist von Thomsen[1]) für gasformige Säure $(S, O_2)$ mit 71720 cal, wenn der Schwefel monoklin, und mit 71080 cal bei rhombischem Schwefel gefunden worden. $SO_2$ hat ein sehr großes Lösungsvermögen für Wasser und alkalische Lösungen, dagegen absorbiert z. B. konzentrierte $H_2 SO_4$ nur 0,009 ihres Gewichtes. Nach Bunsen bestehen zwischen Wasser und schwefliger Säure bei einem Druck von 760 mm nachstehende Löslichkeitsverhältnisse:

1) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 2, S. 247

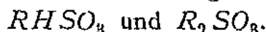
1 Volumen $H_2O$ löst bei·

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0 °C | = 68,861 Vol. $SO_2$ | 11 °C | = 49,770 Vol. $SO_2$ |
| 1 „ | = 67,003 „ „ | 12 „ | = 48,182 „ „ |
| 2 „ | = 65,169 „ „ | 13 „ | = 46,618 „ „ |
| 3 „ | = 63,360 „ „ | 14 „ | = 45,079 „ „ |
| 4 „ | = 61,576 „ „ | 15 „ | = 43,504 „ „ |
| 5 „ | = 59,816 „ „ | 16 „ | = 42,073 „ „ |
| 6 „ | = 58,080 „ „ | 17 „ | = 40,609 „ „ |
| 7 „ | = 56,369 „ „ | 18 „ | = 39,165 „ „ |
| 8 „ | = 54,683 „ „ | 19 „ | = 37,749 „ „ |
| 9 „ | = 53,021 „ „ | 20 „ | = 36,216 „ „ |
| 10 „ | = 51,383 „ „ | | |

Betreffs der spezifischen Gewichte und Prozentgehalte von wässeriger schwefliger Säure gibt Anthon[1]) für 15 °C folgende Zahlen an:

| Spezifisches Gewicht: | % $SO_2$ | Spezifisches Gewicht: | % $SO_2$ |
|---|---|---|---|
| 1,046 | 9,54 | 1,020 | 4,77 |
| 1,036 | 8,59 | 1,016 | 3,82 |
| 1,031 | 7,63 | 1,013 | 2,86 |
| 1,027 | 6,68 | 1,009 | 1,90 |
| 1,023 | 5,72 | 1,005 | 0,95 |

Die Lösung der schwefligen Säure in Wasser muß als eine Verbindung von $H_2SO_3$ angesehen werden, denn in irgend einer anderen Form ist das Hydrat nicht bekannt; sie zeigt auch alle Eigenschaften einer Säure, indem von ihr Lackmus gerötet, die Kohlensäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird und sie imstande ist, mit Metalloxyden und Hydroxyden zwei Reihen von Salzen zu bilden. Sie besitzen die allgemeinen Formeln:



$$RHSO_3 \text{ und } R_2SO_3.$$

Die Salze der Reihe von $R_2SO_3$ — kurzweg Sulfite genann — entstehen durch Einwirkung von $SO_2$ auf Oxyde, Hydroxyde Karbonate von Metallen oder auch durch Fällung der Lösunge von Metallsalzen mit löslichen Sulfiten.

Solche Salze sind neutral und geruchlos; sie reagieren alkalisch Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, alle anderen bis auf da Zinksulfit unlöslich, lösen sich aber leicht in wässeriger $SO_2$.

Die sauren Salze, gemäß der Formel $RHSO_3$ gewöhnlic Bisulfite genannt, riechen alle stark nach $SO_2$ und sind sämtlic

1) „Chemisches Centralblatt" 1860, S. 744.

in Wasser löslich. Es kommt noch eine dritte Form von Salzen in Betracht, deren allgemeine Formel $R_2 S_2 O_5$ ist, die als Disulfite aufgefaßt werden können und mit dem Namen Metasulfite oder Pyrosulfite belegt werden. Sie sind teils wasserlöslich, teils wasserunloslich. —

Für die technische Herstellung von schwefligsaurem Gas kommen nun folgende Rohprodukte in Betracht: Metallischer Schwefel in mehr oder weniger reiner Form, der Schwefel der ausgebrauchten Gasmassé, Pyrite, Kupferkiese, Zinkblende.

In kleineren Betrieben mit nur geringer Produktion benutzt man gewöhnlich Schwefel, während die Großbetriebe die weitaus größte Menge von schwefliger Säure aus Schwefelkies fabrizieren, da die Rückstände dieses Rohmaterials, Abbrände genannt, ein hochprozentiges Eisenoxyd darstellen, das von den Eisenwerken besonders in der Stückform gern gekauft wird. Die Abbrände aus den Feinkiesöfen werden nur aus dem Grunde nicht so gern verarbeitet, weil sie vorher erst noch brikettiert werden müssen. Von anderen Materialien können zur Herstellung der nötigen schwefligen Säure ebenso gut Kupferkies oder Zinkblende benutzt werden, wenn sie in genügend großer Menge zur Verfügung stehen. Es sind sogar Bestrebungen im Gange, den Schwefel des Bleiglanzes jetzt durch die neueren Röstprozesse nutzbar zu machen, und die hierbei entstehende schweflige Säure könnte ebenfalls zur Fabrikation von Sulfiten und Bisulfiten dienen.

Die Anwendung der wichtigsten Rohmaterialien — Schwefel und Schwefelkies — richtet sich gewöhnlich besonders nach der Menge der täglich zu erzeugenden schwefligen Säure und nach dem Produkte, das später unter Zuhilfenahme dieses Gases entstehen soll. Ist ein solches Produkt verhältnismäßig teuer, so wird man zur Herstellung von schwefliger Säure metallischen Schwefel vorziehen.

Bei Herstellung großer Massen, wie der Sulfitlaugen für die Zellstoffabrikation, wird wohl immer Kies benutzt. Metallischer Schwefel gibt an und für sich, abgesehen von dem Gehalte an Schwefelsäure bezw. Anhydrid, ein reines Gas, während die Metallsulfide in ihren verschiedenen Formen ein Gas liefern, das vor seinem definitiven Verbrauche einer Reinigung unterworfen werden muß. Eine große Anzahl von Fabriken arbeitet auch in der Weise, daß ein Teil der produzierten schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrikation benutzt wird, während ein anderer Teil zur Herstellung von Sulfit- und Bisulfitlaugen bezw. deren Salzen dient.

## Die Fabrikation der schwefligen Säure aus Schwefel.

Wird metallischer Schwefel, entweder Schwefelblumen oder Stücke von nicht allzu großen Dimensionen mit Hilfe der Luft in einem dazu passenden Apparate verbrannt, so entsteht je nach dem Überschusse der Luft ein Strom von schwefligsaurem Gas. Die Verbrennung von Schwefel zu diesem Gase ist ein exothermischer Vorgang, wie dies schon eingangs erwähnt ist, und daher muß der entstehende Gasstrom in irgendeiner Form gekühlt werden. Da die entstehende schweflige Säure später durch ein anderes Material zur Absorption gelangt, so liegt es im Interesse der betreffenden Fabrikation, daß die Volumprozente in dem $SO_2$-Strome so hoch wie möglich gehalten werden. Theoretisch könnte unter der Annahme von 21 Volumen $O$ in der Luft auch ein Gas von 21 Volumen $SO_2$ erzeugt werden. Man begnügt sich aber in der Praxis mit höchstens 15 Volumprozent $SO_2$; geht man höher, so kann es leicht vorkommen, daß ein Teil des Schwefels als solcher sublimiert und dann in so fein verteilter Form auftritt, daß er bis in die Absorptionsgefäße gelangt und dort die Produkte in sehr unangenehmer Weise beeinflußt.

Die Schwefelofen zur Darstellung von $SO_2$ lassen sich einteilen in solche mit periodischem Betriebe oder in solche, die ein ununterbrochenes Arbeiten gestatten. Einen Ofen ersterer Art zeigen Fig. 1 u. 2[1])

Er ist von einfachster Konstruktion; auf die Beseitigung der beim Oxydationsprozeß entstehenden Wärme wird in nur primitiver Weise Rücksicht genommen. Ohne Zweifel werden alsdann die aus Eisen bestehenden Teile stark angegriffen werden, da Schwefel und Eisen sich leicht zu Einfach-Schwefeleisen umsetzen und ferner das sich bildende Schwefeltrioxyd bezw. die Schwefelsäure das Metall angreift. Der als Ofen dienende Raum ist von Mauerwerk ausgeführt, dessen Decke ein flaches Gewölbe bildet. Auf dem Boden in diesem Raume liegt eine gußeiserne, nach vorn ein wenig geneigte Platte, die in den Ofenraum selbst nur zu etwa $^2/_3$ hineinreicht; in dem noch frei bleibenden Raume sollen die Gase Gelegenheit haben, sich zu mischen und zur vollständigen Verbrennung zu kommen. Unter dieser Herdplatte befindet sich ein Kühlraum, der mit einem Kamine in Verbindung steht. Damit nicht zu viel Schwefel beim Eintragen verdampft, wird dieser vorher etwas befeuchtet. Vorn an der

1) „Technische Chemie", herausgegeben von Stohmann & Kerl Bd. 7, S. 1171

Querseite des Ofens befindet sich eine mit Gegengewicht versehene Tür als Eintragsöffnung und zur Zuführung der erforderlichen Verbrennungsluft; am entgegengesetzten Ende dient ein eisernes Rohr zur Abführung der Gase.

Hiernach bedeutet in der Abbildung *a* die eiserne Platte, *b* Eintragstüre nebst Einstellvorrichtung zum Eintritt der Luft, *c*

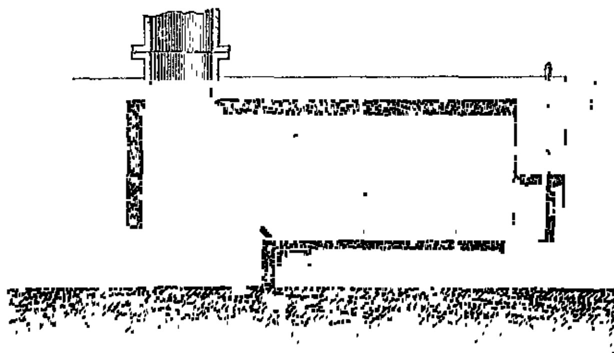


Fig. 1.

Ableitungsrohr für die $SO_2$, *d* Abzug der Kühlluft nach dem Kamin. Erhält ein derartiger Ofen folgende Dimensionen: innerer ganzer Raum (Grundfläche) 4 : 1,25 m, Platte 2,5 : 1,25 m, Höhe 1,50 m, so können in ihm in 24 Stunden etwa 1500 kg Schwefel verbrannt werden. Die Türe *b* wird so eingestellt, daß für die Erzeugung von Sulfiten und Bisulfiten, je nach Art der Darstellung, sich ein Gas bis zu 15 Volumprozent $SO_2$ ergibt.

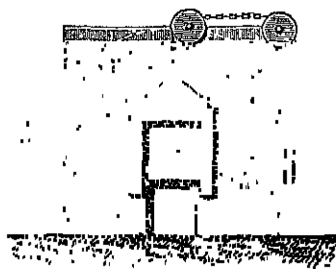


Fig. 2

Der ganze Betrieb eines solchen Ofens ist sehr einfach: Man erhitzt die Eisenplatte durch glühenden Koks und leitet die entstehenden Verbrennungsgase durch ein besonderes Rohr für sich ab; dann wirft man auf die nunmehr rotglühende Platte den Schwefel, der sich dort sogleich entzündet. Letzterer wird in bestimmten Zeiten in erforderlicher Menge zugegeben. Ein etwaiger Rückstand wird mit einer Krücke aus dem Ofen entfernt. Wird ein solcher Ofen für die Herstellung schwefligsaurer Salze benutzt, so dürfte die angegebene Kühlung nicht genügen, da die Gase, wenn das Abzugsrohr nicht lang genug ist, noch zu warm in die Absorptionsgefäße eintreten; auch dürfte der

Verschleiß der Eisenteile bei einer solchen Kühlung ziemlich beträchtlich sein.

Weniger in Betracht als bei der Schwefelsäurefabrikation, zu der dieser Ofen auch benutzt werden könnte, kommt der Umstand, daß besonders bei unreinem Material die Rückstände ausgezogen werden müssen und alsdann neues Material aufgegeben wird. Es ist bei der Fabrikation der Sulfite und Bisulfite nicht von so einschneidender Bedeutung, wenn auch der $SO_2$-Strom zeitweilig unterbrochen wird.

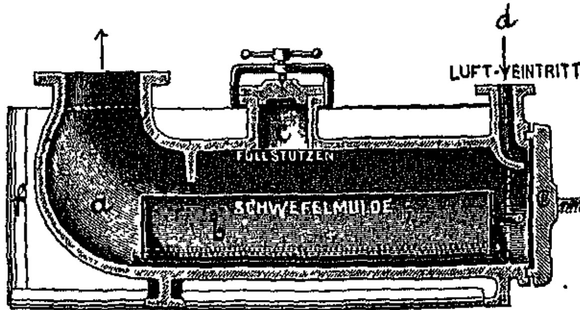



Fig 3

Eine neuere Art von Schwefelöfen stellt die Maschinenfabrik von Georg Woite in Dessau her. Diese Öfen unterscheiden sich von dem vorherbeschriebenen insbesondere dadurch, daß sie ganz aus Eisen bestehen und aus einem

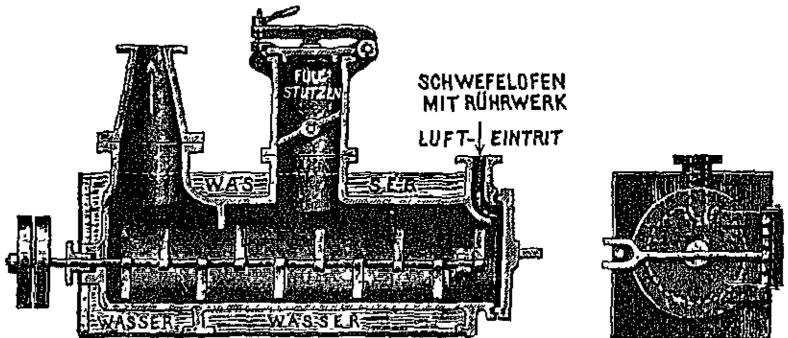



Fig. 4

säurebeständigen Spezialguß hergestellt sind. Die Eisenteile werden nicht nur von dem schmelzenden Schwefel, sondern auch von den sich bildenden Schwefeltrioxyd bezw. der Schwefelsäure, wie schon erwähnt, angegriffen. Der Schwefelofen von Woite hat weiter den Vorteil, daß er vollständig im Wasser liegt und deshalb so gekühlt wird, daß die in ihm erzeugte schweflige Säure nur mit geringer Temperatur aus dem Öfen selbst tritt. Durch diese Lagerung des ganzen Ofens in einem schmiedeeisernen Kühlgefäß wird auch ei

Zerspringen oder Reißen des Ofens vermieden; dies kommt öfters vor bei Öfen mit angegossenem Kühlmantel oder bei solchen, die nur eine Kühlung des Ofenoberteiles besitzen, da eine ungleiche Ausdehnung der Gußwände stattfindet.

In der Fig. 3 ist der Ofen von Woite in einfachster Ausführung dargestellt: *a* ist der eigentliche Schwefelofen, in den noch eine besondere Mulde *b* eingesetzt ist, die den Schwefel in sich aufnimmt; *c* ist der Fullstutzen, während durch *d* die Verbrennungsluft eintritt; *e* ist ein abnehmbarer Deckel; *f* ist das schmiedeeiserne Kühlgefäß, das den ganzen Ofen in sich aufnimmt. Die Kühlung selbst wird natürlich so eingerichtet, daß am Boden des Gefäßes das kalte Wasser eintritt, während es an der höchsten Stelle das Kühlgefäß in warmem Zustande verläßt. Die Gase verlassen den Ofen in der angegebenen Pfeilrichtung.

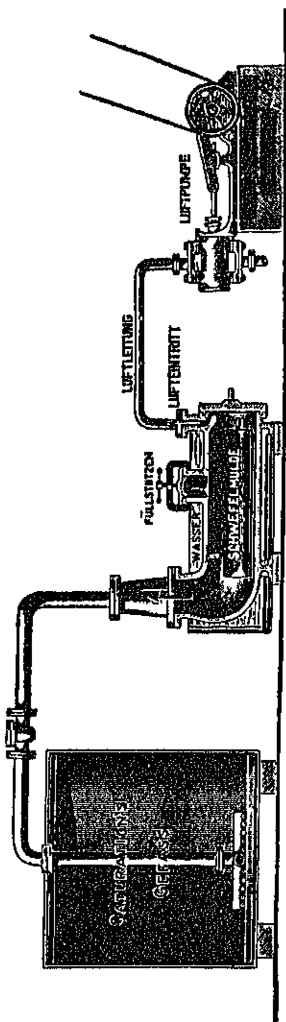


Fig 5

In Fig. 4 ist eine andere Konstruktion dargestellt, wenn es sich darum handelt, unreinen Schwefel oder solchen, wie er in den Gasanstalten in der Reinigungsmasse gewonnen wird, zu verarbeiten. In solchem Falle ist der Ofen im Inneren mit einem Rührwerk versehen, das von außen angetrieben wird. Dieses Rührwerk hat den Zweck, die Haut, die sich beim Verbrennen auf solchen Materialien bildet, zu zerstören und so eine vollkommene Ausnutzung zu erzielen. Der Füllstutzen besitzt in seinem Inneren eine Drosselklappe, die es ermöglicht, den Ofen zu füllen, ohne daß Belästigungen durch die Gase entstehen. Sonst besteht der Ofen aus denselben Einrichtungen, wie der vorher beschriebene.

In Fig. 5 ist eine ganze Anlage z. B. für Herstellung von Natriumbisulfitlauge dargestellt. Sie besteht aus den drei wesentlichen Teilen: der Luftpumpe, dem Schwefelofen und einem Saturationsgefäße. Vermittelst der Luftpumpe wird dem Schwefel-

ofen ein ganz gleichmäßiger Luftstrom zugeführt, der naturgemäß auch einen gleichmäßigen Strom von $SO_2$-Gas erzeugt. Der Schwefelofen ist der in der Fig. 3 wiedergegebene. Von diesem aus treten dann die Gase durch Leitungen in das Saturationsgefaß und verteilen sich am Boden desselben durch eine größere Anzahl von Löchern. Auf die bei der Verbrennung von Schwefel entstehende $SO_3$ bezw. auch $H_2SO_4$ ist hier keine Rucksicht genommen worden. Eine etwa erforderliche Befreiung der Gase hiervon müßte durch eine Reinigungsvorrichtung geschehen, die zwischen Schwefelofen und Saturationsgefäß zu stehen käme.

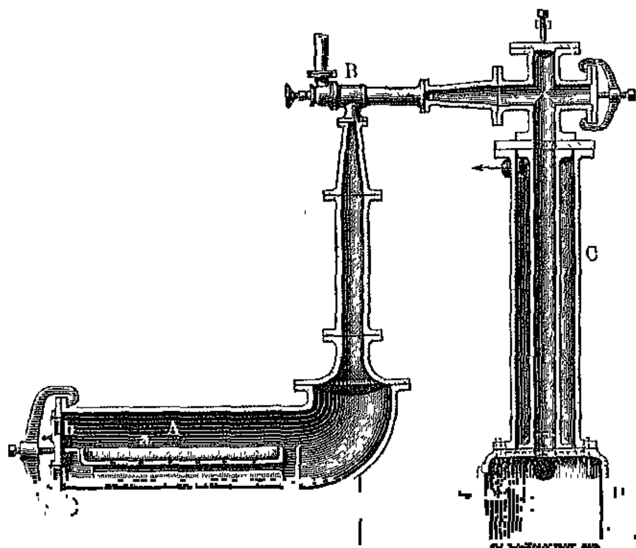
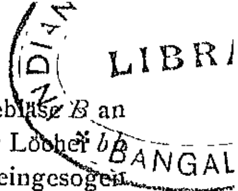



Fig 6

Was die Größe der Öfen anbelangt, so können diese bis zu 1000 kg und mehr gebaut werden. Für 1000 kg Schwefel, in 24 Stunden zu verbrennen, hat der Ofen folgende Abmessungen: Durchmesser 900 mm, Länge 2,4 m. Diese Öfen dürften für kleinere und mittlere Betriebe ihren Zweck vollkommen erfüllen und dabei von großer Haltbarkeit sein.

Eine weitere Einrichtung zur Herstellung von $SO_2$-Gas hat die Firma Gebrüder Körting konstruiert. Es soll in diesem Apparate ein gleichmässiger Strom von schwefliger Säure unter Zuhilfenahme von künstlichem Zuge erzielt werden. Derselbe besteht, wie Fig. 6 zeigt, aus einer gußeisernen Retorte *A*, in welche eine durchlöcherte Schale *a* eingesetzt wird, um den zu verbrennenden Schwefel auf-




zunehmen; an die Retorte setzt sich ein Kortingsches Gebläse $B$ an — ein Dampfinjektor —, durch dessen Hilfe vermittelst der Löcher $b$ am Kopfende der Retorte die Luft zur Verbrennung eingesogen wird; die entstehenden Gase treten alsdann noch in einen Gegenstromkuhler $C$ ein, an den sich ein Kasten $D$ ansetzt; dieser letztere soll dazu dienen, Teile unsublimierten Schwefels und sonstige Verunreinigungen zurückzuhalten. Von diesem Kasten geht das entstandene Gas alsdann seinen weiteren Zwecken entgegen. Der Betrieb eines solchen Apparates — abgesehen davon, daß er sich wohl nur fur kleinere Produktionen eignet — dürfte sich wohl etwas teuer stellen, einerseits veranlasst durch den Dampfverbrauch des Injektors, andererseits dadurch, daß der zu Wasser kondensierte Dampf einen Teil der $SO_2$ absorbieren und damit der weiteren Verarbeitung entzogen wird

Ein häufig angewandter Schwefelofen ist der von Dr. A. Frank[1]). Dieser Ofen besitzt eine muffelförmige Gestalt und ist aus Gußeisen; die Stirnseiten sind durch zwei Gußplatten geschlossen. Wie die Fig. 7 u. 8 zeigen, steht in demselben die flache, niedrige Schwefelpfanne $S$ zur Aufnahme des Schwefels; letzterer wird durch die Öffnung $T$ in die Pfanne hineingeschaufelt, darin ausgebreitet und mit einem glühenden Eisen entzündet. Durch das Schauloch $I$ kann die richtige Oxydation des Schwefels beobachtet werden; das Schauloch ist mit einem Glimmer- oder Glasplättchen zu verschließen. Brennt die Flamme blau, so ist der Gang des Ofens richtig, ist sie jedoch gelblich-braun gefärbt, so fehlt es an der nötigen Menge von Luft. Die Zuführung, wie auch die Regulierung der Luft geschieht durch die Röhren $r^1$ und $r^2$, die durch Hähne oder Schieber in ihren Öffnungen verstellt werden können. Um die Luft möglichst nahe an den zu verbrennenden Schwefel heranzubringen, ist am hinteren Ende des Ofens eine Scheidewand $W$ von der Decke herab angebracht, und zwar so nahe an die Pfanne selbst heranreichend, daß die Gase dicht über letztere hinwegstreichen, ehe sie bei $C$ den Ofen selbst verlassen. Durch eine genaue Luftregulierung gelingt es, wie schon früher erwähnt, bis zu 15 Volumprozent $SO_2$ zu erhalten.

Die bei der Oxydation des Schwefels zu schwefliger Säure entstehende Wärme beseitigt Frank dadurch, daß auch er seinen Ofen völlig in einen Kasten von Blech stellt, der unten bei $e$ frisches, kühles Wasser empfängt, das dann oben bei $a$ warm ab-

1) Zellulose und Zellstoffabrikation, M. Schubert, 2. Aufl., S. 78.

fließt; auch der Ofen von Frank nimmt keine Rücksicht auf die entstehende $SO_3$. Hierauf nimmt besonders der Ofen von Némethy Bedacht (D. R. P. 48285). Das Schwefeltrioxyd, bezw. die Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf das Metall hat schon Erwähnung gefunden. Ein größerer Gehalt an $SO_3$ bezw. $H_2SO_4$ drückt den Gehalt an schwefligsaurem Gas herunter. Der Ofen von Némethy will ein kaltes, trockenes $SO_2$-Gas liefern, das frei von Schwefelsäure ist. Um dies zu erreichen wird das Gas durch einen Raum

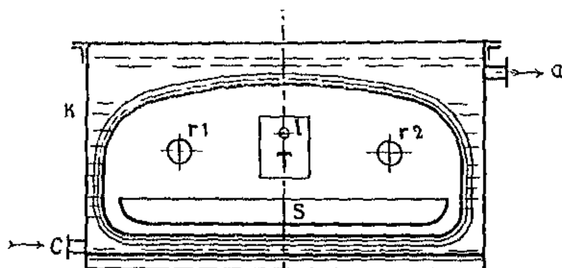


Fig 7.

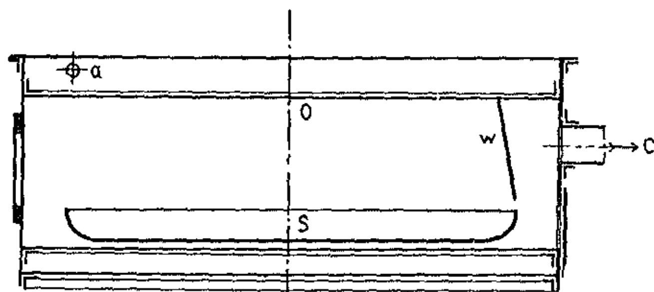


Fig 8

geführt, der mit Eisenfeilspänen angefüllt ist; hierauf tritt es in eine Kühlbatterie, die es kalt und trocken verläßt Die Vorzüge dieser ganzen Anordnung sind darin zu suchen, daß die Apparatur wenig Raum erfordert, leicht zugänglich ist und schnell auseinandergenommen, wie zusammengesetzt werden kann. Die Fig. 9, 10, 11 u. 12 geben die näheren Einzelheiten an: *A* ist der Verbrennungsraum für den Schwefel, *B* der Raum zur Entfernung der Schwefelsaure, *C* eine Anzahl mit Wasser gekühlter Kasten. In *A* liegt eine durchlochte Platte *a*, die das schwefelhaltige Material aufnimmt; $a_1$ ist eine Feuertür; im übrigen ist die ganze Verbrennungskammer mit Kühlplatten *b* begrenzt, die durch Ansätze $c_1$ von den Kühl-

wasserröhren $c$ stetig berieselt werden; $d$ stellt eine Art von Feuerbrücke dar, um die herum die Gase nach $B$ gelangen, in welche die Eisenspäne eingefüllt sind. Diese Kammer $B$ ist durch eine Platte $b_1$ in zwei Abteilungen geteilt, um den Weg des Gases durch die Reinigungsmasse zu vergrößern. Die vordere Wand von $B$ ist durch die Platte $d_1$ verschlossen, die sich abschrauben läßt, um sowohl eine Reinigung, wie neue Beschickung vornehmen zu können. Die zur Verbrennung nötige Luft wird dem Raum $A$ durch den Spalt $b_2$, sowie durch die seitlichen Löcher $b_3$ zugeführt. Das gereinigte Gas gelangt von $B$ nach $C$, einer aus Wasserkästen zu-

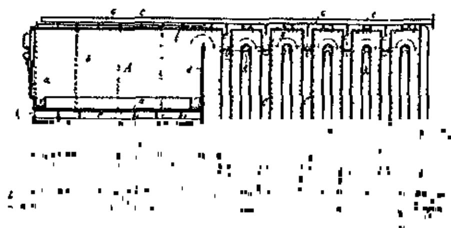


Fig 9

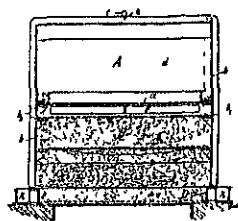


Fig. 11.

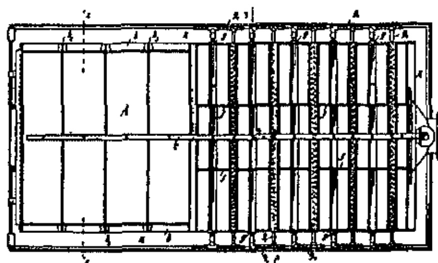


Fig 10

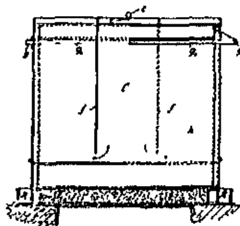


Fig. 12.

sammengesetzten Kühlbatterie, bis es den Apparat bei $i$ verläßt, um zu den Absorptionsgefäßen zu gelangen. Jeder Wasserkasten zerfällt durch zwei nicht vollständig bis zum Boden reichende Querwände $f$ in drei unten miteinander in Verbindung stehende Abteilungen, welche von dem Kühlwasser durchflossen werden, um hiernach durch die seitlich angeschraubten Stutzen $g$ in die die Seiten, sowie die Hohlwände $h$ der Kühlbatterie berieselnde Spritzröhren $g_1$ zu gelangen.

Die gesamte Einrichtung ist auf den Hohlgußrahmen $D$, der ausgestampft ist, aufmontiert, welcher auch die Abflußrinne $k$ für das gebrauchte Kühlwasser enthält. Die Teile: Heiztürrahmen, Platte $d_1$, sowie die Feuerbrücke $d$ sind fest verschraubt, alle anderen Teile nur dicht aneinander geschoben und mit Miniumkitt gut ab-

gedichtet, so daß sie sich unter dem Einfluß der Wärme gut ausdehnen können, ohne daß ein Springen oder Undichtwerden zu befürchten ist.

Es ist also bei diesem Ofen insbesondere auf Reinheit des $SO_2$-Gases Bedacht genommen, die von Bedeutung für die spätere Verarbeitung ist. Bedenklich ist allerdings, daß das Gas bis zu seinem Austritt aus dem Ofen stets mit Eisenteilen in Berührung kommt. Auf diesen Umstand wird später noch näher eingegangen werden.

Bei der Konstruktion des Schwefelofens von Fish (D. R. P. 62216) ist vorzugsweise darauf Rücksicht genommen, die Entfernung von Asche und sonstigen Rückständen in einer geeigneten Weise aus dem eigentlichen Verbrennungsraume zu ermöglichen. Es soll durch die getroffene Vorrichtung keine Störung im Betriebe des Ofens selbst eintreten, nur ein regelmäßiger Strom von schwefliger Säure erzeugt werden. Zu diesem Zwecke bringt Fish am hinteren Teil des Verbrennungsraumes einen Aschenfang an, dem die Rückstände aus dem Rohmaterial selbsttätig zugeführt werden sollen und dann von Zeit zu Zeit durch eine eigens hierfür angebrachte Öffnung herausgezogen werden können. Aus diesem Grunde ist auch der Boden des Ofens eigentümlich ausgebildet, so daß die geschmolzenen Massen langsam beim Verbrennen an das hintere Ende des Ofens rücken, wodurch auch die Rückstände vorrücken und schließlich in den dafür vorgesehenen Raum fallen. Wie aus den Fig. 13 u. 14 ersichtlich, besitzt der Ofen ein eisernes Gewölbe und einen flachen Boden; in seinem größeren Teile ist dieser Boden tiefer gelegen als die an den beiden Enden befindlichen Öffnungen; er bildet daher an den beiden Enden die ansteigenden schiefen Ebenen $a^2$ und $a^3$, an die sich dann die erwähnten Öffnungen anschließen. Am vorderen Ende befindet sich ein Mundstück $b$ und die Einfülltüre $c$, beide sind auf einer geneigten Führung verschiebbar und mit Kette $c^2$, Rolle $c^3$ und Gegengewicht $c^4$ versehen. Die Öffnung $c^5$ dient zum Einlassen der Verbrennungsluft. Schmilzt nun der Schwefel, so fließt er bei $a^2$ langsam herab, kann aber nicht etwa ausfließen, da $a^3$ ihn daran verhindert. Nun ist aber auch der ganze Ofen nach hinten zu etwas geneigt aufgestellt, so daß doch die Rückstände sich langsam bis nach $d$ hin bewegen. Sie werden in diese Nebenkammer $d$ aufgenommen, an welche sich das Austrittsrohr $d^2$ für die schwefligsauren Gase anschließt. Am Boden von $d$ befindet sich ein Behälter $e$, der vorn durch $c^2$ geschlossen ist, so daß an dieser Stelle keine falsche Luft einströmen kann.

Beim Beschicken mit Schwefel durch die Tür *c* wird also die Ofenfullung sich langsam verschieben und sich nach dem hinteren Ende des Ofens bis zur Kammer *d* bewegen, um schließlich in *e* hineinzufallen, ohne daß noch Teile von Schwefel darin enthalten sind. Von hier aus werden die vorhandenen Rückstände in größeren Zeitabschnitten dann herausgekrückt.

Zur Kühlung liegt der untere Teil des Ofens in einer Pfanne *f*, die durch Wasser gekühlt werden kann. Diese ganze Anordnung bei dem Schwefelbrenner von Fish bezweckt also einen kontinuier-

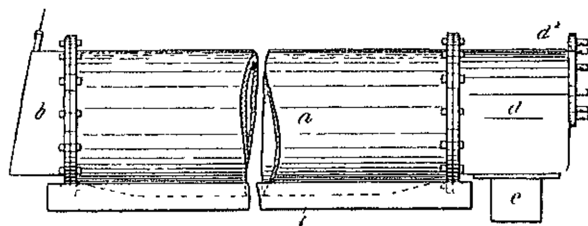



Fig. 13

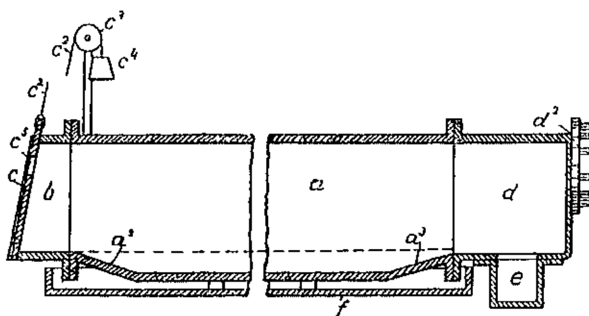



Fig. 14

lichen Betrieb, nimmt aber auf die Reinheit der Gase selbst keine Rücksicht. Ob allerdings die gesamten Rückstände, besonders wenn das schwefelhaltige Material ziemlich unrein sein sollte, sich völlig in der beschriebenen Weise von dem Boden des Ofens entfernen lassen werden, erscheint doch etwas zweifelhaft; der Ofen dürfte daher nur für verhältnismäßig reine Materialien in Betracht kommen.

Einen Schwefelofen zur Darstellung von $SO_2$ unter Zuhilfenahme von Druckluft hat sich Fahrner patentieren lassen (D. R. P. 183 703). Die anzuwendende Druckluft soll besonders dazu dienen, eine vollstandige Verbrennung zu $SO_2$ zu erreichen, so daß also auch die Schwefelteilchen, die mitgerissen werden, nicht den Ofen verlassen können. Die Patentschrift gibt mehrere Ausführungs-

formen des Ofens an, von denen die wesentlichste Form in den Fig 15 u. 16 wiedergegeben ist. Der Ofen besitzt eine muldenförmige Gestalt, ist aus Gußeisen und wird in zwei Teilen hergestellt. Durch die Rohrstutzen *C* und *B* wird der Schwefel eingefüllt, der sich dann am Boden *S* ansammelt. Durch *LL* tritt die Verbrennungsluft ein, und durch *A* verlassen die $SO_2$-Gase den Apparat. Als wesentlichster Bestandteil ist in dem Ofen selbst die Überhitzerplatte *P* zu erwähnen, die mit Rippen versehen ist, und an der die Stutzen *T* und *T* angebracht sind, durch welche der Schwefel auf den Boden des Ofens gelangt. Diese Platte zwingt die durch *L L* eintretende Luft, die Oberflache des Schwefels intensiv zu bestreichen und, da sie selbst im Betriebe glühend wird, so wird nach der innigen Mischung der Gase mit den Schwefeldämpfen eine weitere vollkommene Verbrennung erzielt. Diese

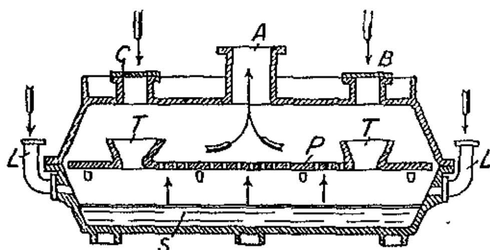


Fig 15

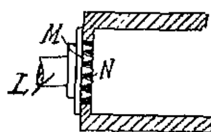


Fig. 16

Uberhitzerplatte besteht aus einem oder besser noch mehreren Teilen und ist mit Löchern und Schlitzen versehen, durch welche die Gase durchdringen, um bei *A* zu entweichen. Nebenstehend findet man noch eine Einrichtung, wie die zugeführte Druckluft über die Oberfläche des Schwefels gleichmäßig verteilt werden kann. Es ist nämlich in der Seitenwand des Ofens ein Schlitz *M* vorgesehen, welcher durch entsprechende Rippen *N* rostartig ausgebildet ist; durch diese Öffnungen tritt die Luft strahlenförmig verteilt in den Ofen ein. Dieser Schwefelofen arbeitet also mit Luft, die künstlich z. B. durch einen Ventilator oder kleinen Kompressor zugeführt wird; die Überhitzerplatte dient nicht nur zur gleichmäßigen Verbrennung, sondern zwingt auch die noch unverbrannten Teilchen vom Schwefel beim Durchgange zur völligen Oxydation. Eine Kühlung ist auch hier zunächst nicht vorgesehen und müßte sich in der Fortsetzung von *A* anschließen.

Bei dem Schwefelofen von Clayton (D. R. P 194948) ist der Hauptwert auf die Einrichtung gelegt, die Verbrennung des Schwefels

innerhalb des Ofens selbsttätig zu regulieren. Bisher ist an den Ofen gewöhnlich die Luftzuführungseinrichtung von der Hand des Arbeiters größer gestellt worden, wenn Gefahr vorlag, daß Schwefel als solcher verdampfen wollte. Durch das erwähnte Patent soll dies in der Weise vermieden werden, daß das Luftventil sich selbsttätig einstellt, und zwar durch Differentialbewegung eines erhitzten und eines kalten Rohres, welch letzteres z. B durch Wasser auf die erforderliche Temperatur erhalten wird. Die ganze Vorrichtung liegt im Ofen selbst und ist ziemlich kompliziert; bezüglich der näheren Einzelheiten muß auf die Patentschrift selbst verwiesen werden. Ob die ganze Einrichtung stets einwandfrei funktionieren wird, laßt sich nicht im voraus sagen, jedenfalls aber müssen die einzelnen Teile immer im besten Zustande sich befinden, damit die Übertragung auf das Luftventil nicht gestört wird, was eine häufige Aufsicht und stete Aufmerksamkeit eines Arbeiters erfordern wird.

Das D R.P. 191596 der Chemischen Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) in Berlin beschreibt ein Verfahren und einen Ofen zur Herstellung von schwefliger Säure durch Verbrennen von Schwefel. Dieses Patent will den Luftüberschuß vermeiden, der den bisher erwähnten Öfen zugeführt wurde, um die Verbrennung zu unterhalten. Im allgemeinen wird bei der Verarbeitung von Schwefel auf hochprozentige Gase gesehen, da durch solche die weitere Verarbeitung vereinfacht wird und sich billiger stellt, auch Verluste vermieden werden. Um nun hochprozentige $SO_2$-Gase zu erhalten, wird nach diesem Patent der Schwefel in feinkörniger oder pulverartiger Form in einem durch Kompression oder Vakuum erzeugten Strome von Luft oder auch Sauerstoff in der Weise ununterbrochen eingeführt, daß dieser Strom im Augenblicke des Zusammentreffens mit dem Luft- oder Sauerstoffstrome sofort entzündet und völlig verbrannt wird. In der skizzenartigen Fig. 17 ist die Anordnung für einen derartigen Schwefelofen wiedergegeben. Der Verbrennungsraum für den Schwefel ist *A*. *S* ist ein auf einem Schlitten montiertes Sieb, das in horizontaler Richtung hin und her bewegt werden kann. Diesem Sieb kann durch Kanal *K* und Vorratsraum *V* mittels einer Schnecke Schwefel in gleichen Zeiträumen und genau bemessenen Mengen zugeführt werden. Durch das Sieb *S* fällt dieser Schwefel nun in *A* hinein und trifft hier mit den durch die Düsen *D* eintretenden Luft- oder Sauerstoffmengen zusammen, deren Volumen in gewissen Zeiträumen gemäß der Schwefelmenge genau reguliert werden muß.

Bei Beginn des Prozesses wird hier der Schwefel durch eine Flamme oder erhitzten Platindraht entzündet. Es gelangt also der Schwefel gar nicht zu Boden, sondern wird durch Auftrieb und die Flammen getragen, wie überhaupt alsdann der ganze Raum von *A* ein Flammenmeer darstellt. Teile von Schwefel, die nicht sofort verbrennen, werden durch die hohe Verbrennungstemperatur vergast, so daß die blaue Flamme des verbrennenden Schwefels bis zu den Dusen *D* sich hinzieht.

Man erreicht so eine quantitative Ausnutzung des vorhandenen Sauerstoffes und dadurch auch einen hohen Volumengehalt an

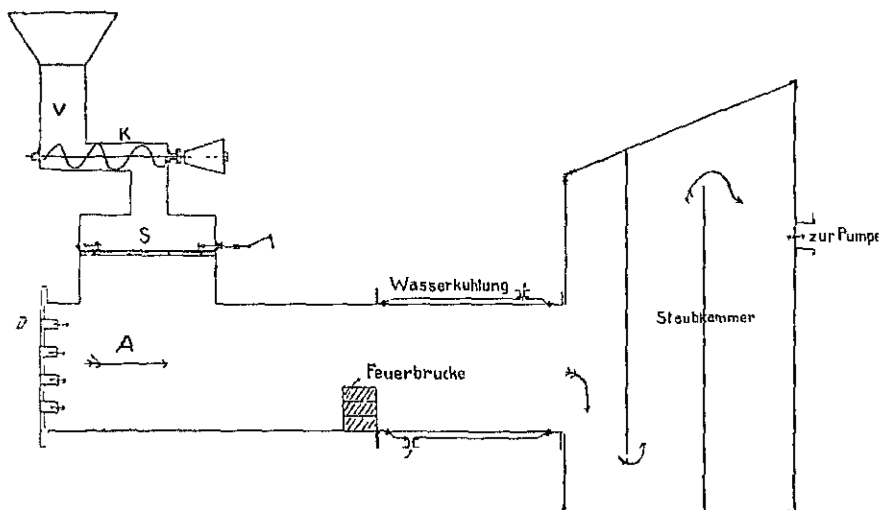



Fig. 17.

$SO_2$. Es ist in der Figur doch noch eine Staubkammer vorgesehen, um bei unregelmäßigem Gange sublimierten Schwefel abzuscheiden, bevor die Gase zur Pumpe und damit zur weiteren Verarbeitung gelangen. Die Staubkammer kann gleichzeitig als Kühlvorrichtung für die Gase dienen. Für diesen Ofen kann, seinem Arbeiten gemäß, nur reiner Schwefel in Frage kommen; auch wird er steter Wartung bedürfen, damit die Mengen von Schwefel wie auch die Mengen Luft oder Sauerstoff in richtigem Verhältnis in den Verbrennungsraum eintreten; denn sofort, wenn der Schwefel sich im Uberschuß befindet, wird ein Teil in feinster Form sublimieren und konnte eventuell doch bis zur Pumpe gelangen, ist dagegen die Luft bezw. der Sauerstoff im Überschuß vorhanden, so geht der eigentliche Effekt des Ofens verloren, indem nur dünne

Gase erzeugt werden. Es wäre wohl möglich, daß man bei richtigem Ofengange bis an die theoretische Grenze der Volumprozente an $SO_2$ gelangen könnte.

Weiter wäre noch der Schwefelofen der Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei in Sachsenburg bei Heldrungen, Thüringen, zu beschreiben, der durch D.R.P. 196371 geschützt ist und zum Verbrennen bezw. Schmelzen von Schwefel und sich ähnlich verhaltendem Material dienen soll. Demgemäß soll er neben Schwefel auch solche Materialien verarbeiten, die

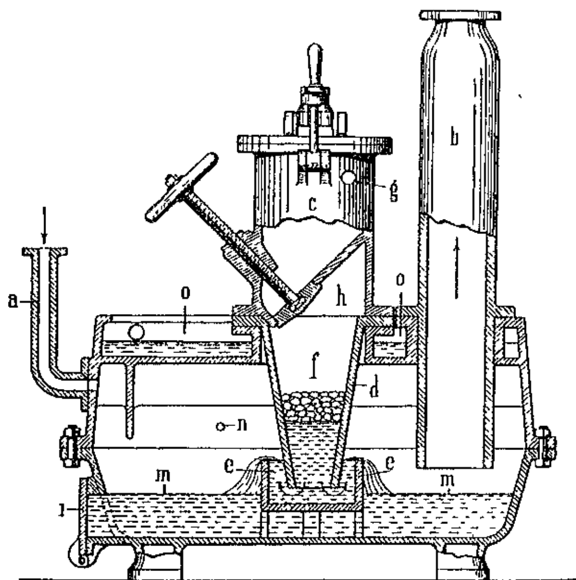



Fig. 18.

während des Oxydationsvorganges leicht erstarren oder zusammenbacken und dadurch ein Verstopfen des Zuführungsventils für das Material selbst herbeiführen konnen. Eine Ausführungsform dieses Ofens gibt die Fig. 18 wieder. Es wird durch die Tür *i* zu Anfang Material in den eigentlichen Ofenraum *m* eingebracht. Die Entzündung erfolgt durch das Loch *n*, während durch das Rohr *a* die Verbrennungsluft eintritt; durch *b* gelangen die $SO_2$-Gase zur weiteren Verwendungsstelle. In *m* wird sich im Verlaufe des Prozesses geschmolzener Schwefel ansammeln. Soweit wäre der Ofen von anderen einfachen Konstruktionen nicht wesentlich verschieden. Wichtig ist für ihn der in der Mitte des Ofens eingesetzte Teil. Es geschieht nämlich die Nachfüllung durch einen an der

Decke angebrachten Füllstutzen *c*. Dieser ist so eingerichtet, daß durch das Ventil *h* der Ofen, ohne nach außen hin Gase abgeben zu können, seine weitere Nachfüllung erhalten kann. Es wird also zunächst *c* gefüllt, der Deckel geschlossen, und nun liegt die Masse auf *h* bei geschlossenem Ventil. Wird dieses letztere geöffnet, so fällt die Nachfüllmasse in den Ofen hinein, ohne daß der geringste Verlust an schwefliger Säure oder Belästigungen eintreten. Es hatte sich aber gezeigt, daß durch die im Ofen entstehende Wärme diese Nachfüllvorrichtung so heiß wurde, daß die darin befindliche Masse, z. B. Schwefel, schmilzt, die Verschlußvorrichtung dadurch verschmiert und so die obigen Vorteile illusorisch wurden. Aus diesem Grunde gelangt das in *c* enthaltene Material nicht sofort in den Ofen, sondern zuerst in den trichterförmigen Raum *d* bezw *f*, der oben und unten offen und mit seinem unteren Ende in das Gefäß *e* hineinreicht. Schmelzen die Massen durch die Ofenwärme in diesem Gefäß, so werden sie *e* zum Schluß völlig anfüllen und so einen Flüssigkeitsverschluß herstellen. Das obere Ende von *d* wird durch Wasser kühl gehalten, wie aus der Figur bei *o o* ersichtlich ist.

Das Gefäß *c* steht nicht unmittelbar auf dem Boden des Ofens, damit nicht durch Abkühlen und Erstarren ein Abfließen der Massen aus demselben verhindert wird. Durch die Öffnung *g* kann man Druckluft oder Dampf einführen, um, wenn das Ventil *h* geöffnet ist, das schmelzende Material nach *e* und über seinen Rand hinaus in den Ofen *m* selbst gelangen zu lassen. Der Ofen hat also mit diesen Einrichtungen folgende Vorteile: Ein Schmelzen des Schwefels wird, ohne daß die Ventile an ihrem Dichthalten einbüßen, nur durch die Verbrennungswärme der Gase erzielt. Es kann ohne jeden Verlust oder Belästigung durch Austritt von Gasen dem Ofen neues Material zugeführt werden. Die Ventile werden in keiner Weise durch das Füllen beeinflußt. Es wird ein Gas von regelmäßiger Zusammensetzung erzielt; auch kommt beim Füllen das Material und der sich etwa bildende Staub nicht mit dem Luft- und Gasstrom in Berührung, wodurch auch der Sublimation von Schwefel vorgebeugt wird. Der Ofen dürfte seinen Zweck besonders in solchen Fällen gut erfüllen, wo unreine Materialien vorliegen, bei denen auf dem beschriebenen Wege der Schwefel gut ausschmelzen wird. Für nicht genügend dürfte man die Kühlung halten, die aus den angegebenen Gründen nur den oberen Teil des Ofens schont, dagegen den unteren nicht. Wie weit durch die angebrachte Kühlung die Gase ihrer Temperatur beraubt werden, läßt sich ohne weiteres nicht feststellen, man kann

aber wohl annehmen, daß sie noch verhältnismäßig warm den Ofen verlassen werden und daher noch gegebenenfalls einer zweiten, besonderen Kühlung bedürfen.

Eine eigentümliche Form besitzt der „Schwefelbrenner" des amerik. Pat. 685779 von Marsden und Paul in Lyon-Falls (V. St. A.). Der Ofen selbst ist eine rotierende Retorte, die mittels Rollen und Zahnräder ihre Bewegung erhält. An dem einen Ende derselben befindet sich eine zentrale, runde Beschickungsvorrichtung von verhältnismäßig kleinerem Umfange. Diese Öffnung ist durch eine Tür geschlossen; in dieser Tür sind Öffnungen angebracht, durch welche die Retorte mit der zur Verbrennung nötigen Luft versorgt wird. Zur Regulierung der Luftzufuhr dient eine Anzahl von Löchern, die auf der Tür angebracht sind. Das entgegengesetzte Ende der Retorte ist kegelförmig gebildet und geht in eine zylindrische Abzugsöffnung über. Hieran schließt sich noch ein Rohrstück an, das eine Art Oxydationskammer bildet, mit welch letzterer eine Staubkammer in Verbindung steht Eine gasdichte Verbindung der Retorte mit der Oxydationskammer wird durch Federn und Ringe erreicht. Am oberen Teile der Retorte läuft ein Wasserrohr entlang, das dazu dient, jene zu bespritzen und somit zu kühlen. An der Staubkammer oben sitzt ein Abzugsrohr für die Gase, das mit einem Ventilator in Verbindung steht. In der Oxydationskammer befindet sich auch noch ein Luftrohr, versehen mit einer Anzahl von Löchern, durch welche während des Prozesses durch ein Gebläse ebenfalls Luft geblasen wird.

Der Ofen arbeitet nun in folgender Weise: Nachdem Schwefel durch die hintere Beschickungsöffnung eingebracht ist, wird er entzündet, die Tür geschlossen und durch Saugen des Ventilators durch die beschriebenen Öffnungen die Verbrennung unterhalten. Durch die Drehung der Retorte wird der an den Wänden haftende geschmolzene Schwefel wieder nach unten geschafft und so zur Oxydation gebracht. Durch geeignete Geschwindigkeit der Drehungen der Retorte wird der noch etwa anhaftende Schwefel gänzlich verbrannt. Durch das Luftrohr in der Oxydationskammer gelangen auch die letzten Teile vom Schwefel zur Oxydation. In der Staubkammer wird die Geschwindigkeit der Gase so verringert, daß mitgerissene Teile sich absetzen können. Der Prozeß der Bildung der schwefligen Säure verläuft ununterbrochen, da von Zeit zu Zeit durch Öffnen der Tür Schwefel nachgeführt werden kann. Durch das Kühlrohr, welches Wasser auf die Retorte spritzt, wird einem Überhitzen derselben vorgebeugt.

In den vorstehend beschriebenen Apparaten, in denen vorzugsweise Schwefel als Ausgangsmaterial für die Herstellung der schwefligen Saure benutzt wird, ist der Betrieb im allgemeinen einfach. Bei allen tritt das Bestreben hervor, einen gleichmäßigen, möglichst kalten und hochprozentigen Strom von schwefliger Saure zu erhalten bei gleichzeitiger rationellster Ausnutzung des Rohmaterials. Auf die Gewinnung eines völlig reinen Gases, also frei von Anhydrid oder Schwefelsäure, abgesehen von etwa vorhandenem Flugstaub, nimmt nur das Verfahren von Némethy Bedacht. Bei allen anderen müssen sich unmittelbar an die Fabrikation der schwefligen Säure die Vorrichtungen anschließen, die zur Entfernung der $SO_3$ aus dem Gasstrom erforderlich sind; hierüber wird im nachsten Kapitel Naheres mitgeteilt werden.

Zwei Ofenkonstruktionen, der Ofen von Woite, sowie der patentierte Schwefelbrenner der Sachsenburger Maschinenfabrik, wollen auch die Verwendung unreiner Materialien ermöglichen. Zu diesen würde neben minderwertigem Schwefel auch der sogen. Gasschwefel gehören; es ist dies die Reinigungsmasse, wie sie bei der Fabrikation des Leuchtgases benutzt wird, die zuerst von den Zyanverbindungen befreit werden muß und alsdann gewohnlich an Schwefelsaurefabriken oder an solche Werke, die sich mit der Fabrikation von Sulfiten und Bisulfiten befassen, abgegeben wird. In dieser ausgelaugten Masse ist der Schwefel als solcher vorhanden, und zwar bis zu einem Gehalte von 50 %, so daß die Masse den besten Kiesen gleichkommt In den Schwefelöfen ist der Gasschwefel schwierig zu verarbeiten, da er nicht völlig ausbrennt. Wie man gesehen hat, nimmt die eine Abart des Schwefelofens von Woite aber schon hierauf Rücksicht. Stehen größere Mengen regelmäßig zur Verfugung, so kann man besonders konstruierte Rostöfen aus feuerfesten Materialien anwenden. Lunge[1]) gibt einen Ofen dafür an; es ist eine Art Plattenofen nach System Malétra, wie sie früher allgemein für Feinkies benutzt wurden. Die Masse wird oben auf dem Ofen durch einen Trichter aufgegeben und alsdann durch Handarbeit von Etage zu Etage heruntergearbeitet, wobei die Verbrennung stufenweise vor sich geht Die in neuerer Zeit so vielfach verwendeten mechanischen Röstöfen, die noch Erwähnung finden werden, dürften sich für die Verarbeitung der Gasmasse sehr gut eignen. Auf zwei Punkte muß

1) Lunge, Sodaindustrie, Band I: Schwefelsäurefabrikation, 3. Aufl S. 316.

man im Betriebe alsdann besonders achten: das ist die richtige Luftzuführung und eine vorteilhafte Einrichtung zur Beseitigung des in großen Mengen fallenden Flugstaubes. Wird erstere nicht in richtigem Maße zugeführt, so kann der Fall eintreten, wie es dem Verfasser selbst in der Praxis vorgekommen ist, daß der Schwefel in geschmolzenem Zustande aus den Türen eines Malétraofens herausfließt.

Der Flugstaub, wie er bei der Verarbeitung der Gasmasse entsteht, ist äußerst fein in dem Gasstrome verteilt. Aus diesem Grunde müssen die Vorrichtungen zum Abfangen des Flugstaubes besonders gut funktionieren, damit er nicht das zu fabrizierende Produkt in starke Mitleidenschaft zieht.

## Die Fabrikation der schwefligen Säure aus schwefelhaltigen Erzen.

Während in dem vorigen Abschnitte die Darstellung von schwefliger Säure aus Schwefel nebst der zugehörigen Apparatur in ausführlicher Weise behandelt wurde, wird die Herstellung der schwefligen Säure aus sulfidischen Erzen nur kurz besprochen werden, weil in dem ausgezeichneten Buche von Lunge: „Die Fabrikation der Schwefelsäure" dieser Abschnitt in ergiebigster Weise behandelt ist. Es würde auch ein zu spezielles Eingehen dem eigentlichen Thema dieses Buches nicht förderlich sein, aus welchem Grunde nur die wichtigsten Punkte besprochen werden.

Für sulfidische Erze kommt in erster Linie der Pyrit in Betracht, daneben der Kupferkies und die Zinkblende. Während es sich bei der Verarbeitung von Schwefel gewöhnlich nur um kleinere Produktionen handelt, wird das aus Pyrit erzeugte Gas für Massenfabrikation verwendet. Man denke hier nur an die großen Mengen des schwefligsauren Kalksalzes, wie es von den Zellulosefabriken verwendet wird, die nach dem sogen. Sulfitverfahren arbeiten. Es ist schon früher auch darauf hingewiesen worden, daß viele Schwefelsäurefabriken einen Teil ihrer $SO_2$-Gase auf Sulfite und Bisulfite verarbeiten, und die verwendete schweflige Saure stammt dann natürlich ebenfalls aus schwefelhaltigen Erzen her.

Dadurch, daß der Schwefelkies in passende Form gebrochen werden muß, erhält man Stücke und Feines. Beides muß naturgemäß für sich verarbeitet werden. Für Stücke ist die geeignetste Größe etwa 50 mm, während man beim Feinkies solche bis zu 10 bis 15 mm noch gut abrösten kann. Der Feinkies ist an und für sich eigentlich nur ein Nebenprodukt, das bei der Zerkleinerung

fällt, falls er nicht in großen Mengen aufbereitet zur Anlieferung gelangt. Auf mechanischem Wege fällt bedeutend mehr Feinkies als bei der Zerkleinerung durch Handarbeit Aus diesem Grunde lassen selbst Fabriken, die große Mengen von Kies abrösten, diesen durch Arbeiter mittels Fäustels im Akkord zerschlagen.

Fur Stücke wird stets der sogen. Stückkiesbrenner benutzt Eine häufig gebrauchte Form ist die der Chemischen Fabril Rhenania zu Aachen [1]), von welcher die einzelnen Teile in Fig. 1 wiedergegeben sind. Der Ofen besteht aus einzelnen Kilns $a$ $a$

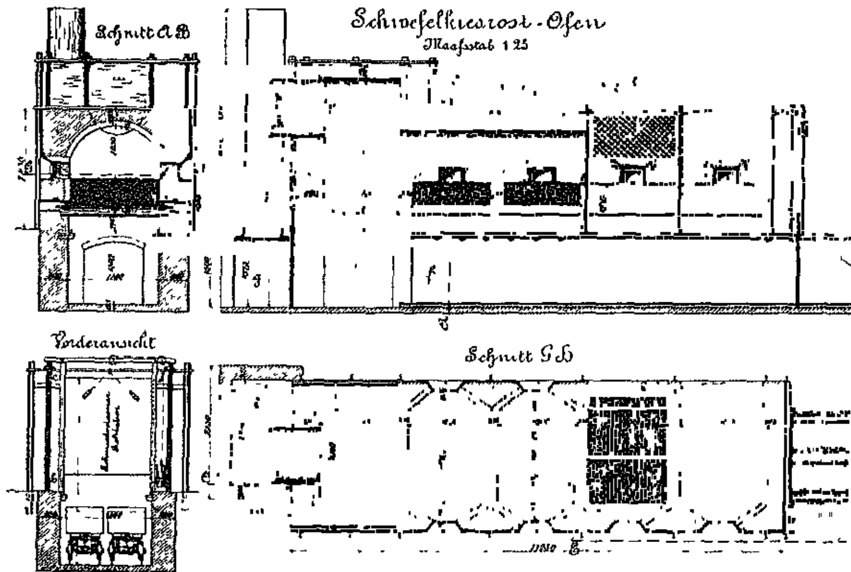



Fig 19.

$a_2$ $a_3$, also gewissermaßen aus kleinen Schachtöfen, in denen c Kies auf drehbaren Rosten lagert. Die Anzahl solcher Kil richtet sich nach der täglich zu erzeugenden Menge schweflig Säure. Der Querschnitt des einzelnen Kilns ist ein rechteckig der sich zu den beiden Arbeitstüren hin, die sich gegenüber lieg etwas verjüngt, damit die Arbeitstür selbst nicht zu groß wi Durch diese Tür wird der Ofen mit frischem Materiale beschic Eine besondere Einrichtung besitzen diese Öfen in den Rosten i den drehbaren Roststäben. Diese sind quadratisch, mittels run Einschnitte passend gelagert und lassen sich am Ende durch ein

1) „Die chemische Industrie" 1895, S. 494.

Schlussel, der als Hebel dient, hin- und herbewegen. Hierdurch werden die Zwischenräume vergrößert und verengt, so daß ein Teil des ausgebrannten Kieses sofort in untergeschobene Wagen oder auch in den sogen. Aschenfall fällt. Die Chemische Fabrik Rhenania hat besonders für den ersten Fall ihren Ofen ausgebildet. Unter sämtlichen Kilns läuft ein unterirdischer Kanal hin, dessen eines Ende durch eine eiserne Tür lose verschlossen werden kann; in diesem Kanal befinden sich Schienengleise, so daß die Förderwagen zur Aufnahme der Abbrände unter jeden abzudrehenden Kiln untergeschoben werden können. Durch die erwähnte Verschlußtür tritt auch die zur Abröstung nötige Luft ein, je nachdem sie mehr oder minder hochgezogen wird; an den letzten Kiln schließt sich dann, wie uberhaupt bei allen Kies- und sonstigen Röstöfen, eine Flugstaubkammer an, aus der die Gase dann bei der Sulfit- und Bisulfitfabrikation noch durch die besondere Reinigungsanlage streichen. Der Rhenania-Ofen besitzt außer dieser eigenartigen Vorrichtung zur Entfernung der Abbrände noch eine weitere Eigentümlichkeit. Wenn namlich zur Aufnahme einer neuen Charge die Arbeitstür des betreffenden Kilns geöffnet wird, so treten die Gase wegen des im Ofen befindlichen Überdruckes aus dem Ofen heraus, belästigen die Arbeiter und schädigen die Umgegend; um dies zu vermeiden, ist in der Verlängerung des Kanals zur Aufnahme der Abbrände und Zuführung der Luft ein Schieber angebracht, der zu einem besonders an den Ofen angebauten Kamin führt. Bevor nun der Ofen von neuem chargiert wird, wird dieser Schieber gezogen, und zwar nur so weit, daß eine ganz geringe Menge von Gas durch den Kamin entweicht; dadurch bleibt alsdann die Atmosphare im Arbeitsraum gasfrei und die vorhin erwähnten Übelstände treten nicht auf.

Bei anderen Konstruktionen von Stückkiesbrennern ist ein derartiger Kanal nicht vorhanden, sondern die Abbrände fallen in den Aschenfall und werden durch besonders angebrachte Türen nachträglich herausgezogen. In diesen Turen befinden sich ein oder mehrere runde, zum Verschließen eingerichtete Öffnungen, die die nötige Verbrennungsluft unter die einzelnen Kilns einlassen. An Öfen solcher Konstruktion ist dann die vorhin angegebene Vorrichtung zur Verhütung des Eintritts von $SO_2$-Gas in den Arbeitsraum nicht nötig; man schließt nämlich, bevor eine Arbeitstür zum Beschicken des betreffenden Kilns geöffnet wird, sämtliche Luftzuführungsöffnungen in den Türen der Aschenfälle; jetzt saugt der Ofen durch die nunmehr geöffnete Beschickungstür Luft

ein, und es kann ein ungestörtes Arbeiten stattfinden. Der Betrieb solcher Öfen erfordert große Aufmerksamkeit, um möglichst schwefelfreie Abbrände zu erhalten, d. h. so viel als angängig Schwefel aus dem Kiese zu oxydieren. Die einzelnen Kilns werden in gleichen Zeitabschnitten mit der auf 1 Quadratmeter nötigen Menge frischen Materials beschickt und gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche ausgebreitet Vorher werden die im Ofen brennenden Massen zunächst durch Brechstangen aufgelockert und eine ungefähr so große Menge Abbrände „abgedreht", wie der neu aufzugebenden entspricht. Es ist besonders darauf zu achten, daß nach dem Abdrehen die Oberfläche völlig eben ist und daß in den Ecken der Kilns sich keine „toten" Stellen bilden, die die nutzbare Fläche verringern würden. Die Höhe der Kiesschicht im einzelnen Kiln beträgt im Durchschnitt 40 cm, ist aber jeweilig abhängig von der betreffenden Kiessorte. Der unterste, auf den Roststäben lagernde Abbrand muß völlig ausgebrannt sein und besitzt daher auch keine besondere Temperatur mehr. Bei Inbetriebsetzung eines solchen Ofens wird dieser mit Koksstücken beschüttet, letztere angezündet und der Ofen gut erhitzt; dann gibt man den einzelnen Kilns erst eine Schicht Abbrand und setzt dann nach und nach Rohkies zu, der sich nunmehr ebenfalls entzündet, bis man zur normalen Beschickung gelangt. Ist der Ofen einmal im Brand, so brennt er wegen des hohen Schwefelgehaltes des Kieses selbsttätig fort, bis endlich Reparaturen nötig werden. An dieser Art von Öfen sind durchgreifende Neuerungen in den letzten Jahren nicht zu verzeichnen; in neuerer Zeit geschieht bei einzelnen Neuanlagen das Beschicken von der Decke aus, wodurch an Löhnen gespart werden soll. Da die an solchen Öfen beschäftigten Arbeiter überhaupt in ihrer Tätigkeit nicht voll ausgenutzt werden, so übergibt man ihnen wohl auch noch das Zerkleinern des Kieses und den Transport der Abbrände zum Lagerplatz.

Für die Verarbeitung der Feinkiese (Pyritklein) haben die letzten Jahre einen bedeutenden Fortschritt gebracht. Der früher so vielfach benutzte Plattenofen von Malétra, der durch Handarbeit betrieben wurde, ist wohl überall endgültig verlassen worden, stetig findet, besonders bei Neuanlagen, der mechanische Röstofen mehr Anwendung. Ingalls[1]) gibt über diese Öfen sowohl zur Verarbeitung von Pyrit wie Zinkblende einen sehr eingehenden Bericht, auf den an dieser Stelle verwiesen sei.

---

1) „Metallurgie", Zeitschrift für das gesamte Hüttenwesen, 1904, S. 449 ff.

Das Prinzip dieser Art von Öfen besteht darin, die Beschickung, sowie die Beförderung der Massen durch den ganzen Ofen hindurch auf mechanischem Wege zu bewältigen, sich also so viel wie möglich von der Arbeit durch Menschenhand frei zu machen. Solche Öfen sind besonders durch Herreshoff eigentlich erst zur praktischen Verwendung gelangt. Herreshoff ist zwar bei seinem Ofen seinerzeit nur die Eintragevorrichtung des Erzes in den Ofen patentiert worden, während das ganze Prinzip schon früher versucht worden war. Aber Herreshoff hat den Ofen auch in bezug auf andere Einzelheiten so ausgebildet, daß er der Praxis in kurzer Zeit unentbehrlich geworden ist. Der Ofen ist von rundem Querschnitt, besitzt gewöhnlich fünf Stockwerke und ist in seinem Innern völlig mit feuerfestem Material ausgesetzt. Auf der Decke befindet sich die Eintragevorrichtung, bei Herreshoff ein Kolben, bei anderen Konstrukteuren eine Schnecke, die dem Ofen in bestimmten Zeiträumen jedesmal eine genaue Menge von Feinkies zuführen. Die Fortbewegung der Erzmassen von einem Stockwerk zum anderen geschieht in der Weise, daß in die durch den ganzen Ofen in der Mitte hindurchgehende, hohle Königswelle Rührarme eingesetzt werden, die das Erz in der obersten Etage mit verstellten Zähnen an die Peripherie dieser Etage befördern, wo es durch eine Reihe von Öffnungen auf die zweite Etage fällt, und alsdann durch die hier anders gestellten Zähne des Rührarmes zum Zentrum und durch vorgesehene Öffnungen zur dritten Etage gelangt und so fort, bis die ausgebrannten Stücke in der untersten Etage durch eine Spezialvorrichtung den Ofen verlassen. Die Abröstung selbst vollzieht sich in der Weise, daß auf der obersten Etage der Kies langsam zu brennen beginnt, auf der zweiten und dritten Etage findet die Hauptumsetzung vom Schwefel zu schwefliger Säure und des Eisens zu Eisenoxyd statt, wodurch sich die größte Hitze in diesem Teile des Ofens entwickelt; in der vierten Etage soll sich nur noch eine schwach rotglühende Masse zeigen, während die fünfte Etage völlig dunkel erscheint, und die Abbrände den Ofen mäßig warm verlassen. Die Hauptwelle ist beim Herreshoffofen hohl und wird nur durch einen gewöhnlichen Luftzug gekühlt. Auf jeder Etage rotieren zwei mit Zähnen besetzte Rührarme, die vermittelst einer Nut in Aussparungen der Hauptwelle leicht eingesetzt bezw. ausgewechselt werden können. Der Antrieb erfolgt von unten durch ein konisches Vorgelege; von der obersten Etage ziehen die Gase durch ein Abzugsrohr zunächst zur Staubkammer. Ein derartiger Herreshoffofen setzt in 24 Stunden 3000 kg Kies von 48 bis 50 % $S$ durch; die Abbrände

enthalten noch 1 bis höchstens 2 % S. Der Ofen arbeitet außerordentlich regelmäßig, wenn darauf geachtet wird, daß die Beschickung sich gleichmäßig vollzieht, und der Ofen in der zweiten und dritten Etage nicht zu heiß geht, wodurch sich Krusten bilden können, die unter Umständen einen Bruch der Rührarme hervorrufen. Der Herreshoffofen hat bald nach seinem Erscheinen von anderen Erfindern eine Anzahl von Abänderungen erhalten. Die „Erzröstgesellschaft m. b. H., Köln a. Rh." machte nach dem Vorschlage von Kauffmann folgende Umänderungen: Statt der zwei Rührarme bekommt jede Etage nur einen, der quer durch die hohle Welle gesteckt wird. Durch einen kleinen Vorsprung an der Welle, der in den Rührarm paßt, wird letzterer dann bei der Bewegung mitgenommen. Durch diese Verbindung von Rührarm und Welle soll eine gute Wärmeablenkung für ersteren erzielt und die Haltbarkeit des Armes wesentlich verlangert werden. Die Hauptwelle bei diesem Ofen wird künstlich mit Hilfe eines Ventilators gekühlt, der Antrieb des Ofens liegt an der Decke und erfolgt durch Riemen auf Stirnräder und Schneckenrad. Die Erzzuführung ist in der Weise eingerichtet, daß an den Fülltrichter sich eine hohle Welle ansetzt, die im Innern schräg gestellte Stahlmesser enthält und in gleichen Zeitraumen bestimmte Mengen Erz in den Ofen hineinbefördert. Auch zur Vermeidung des Flugstaubes, der sich in diesen Öfen ganz besonders bemerkbar macht, hat Kauffmann mehrere Patente genommen, über die ein abschließendes Urteil aus der Praxis noch nicht vorliegt. In ganz letzter Zeit bringt die Erzröstgesellschaft einen neuen Ofen auf den Markt und bezeichnet ihn als mechanischen Röstofen mit schnell laufendem Differentialrührwerk. Dieser Ofen soll nur drei Etagen enthalten und trotzdem in 24 Stunden 3 Tonnen Pyrit gut abrösten, er macht alsdann drei Touren in der Minute. Nähere Einzelheiten waren leider noch nicht zu erfahren. Die bekannte Maschinenbauanstalt Humboldt in Kalk bei Köln, die sich in besonderer Weise mit dem Bau mechanischer Röstöfen befaßt, und zwar sowohl eigenen Systems („Humboldt"-Öfen), als auch mit denen, wie sie Herreshoff und Kauffmann, bezw. die Erzröstgesellschaft Köln a. Rh. ausgebildet haben, führt einen besonderen Rührarm als Spezialität. Jeder auf einer Etage kreisende Rührarm ist aus zwei Teilen hergestellt; der auf der einen Seite der Hohlwelle befindliche Teil dient zum Durchrühren des Erzes, der ihm diametral gegenüber angebrachte Arm zum Transport des Erzes. Beide Rührarme sind durch einen Falz und Nocken in der Hohlwelle miteinander befestigt, so daß sie bezüglich

der Wirkungsweise dieselben Vorteile bieten, wie ein aus einem Stück bestehender Rührarm und mit Bezug auf die Auswechslung dieselbe Einfachheit aufweisen wie die zweiteiligen Arme.

Ein Ofen in derselben Art und Weise der Firma Dr. F. Lütjens in Hannover wird in bedeutend größerem Maßstabe und damit für ein wesentlich höheres Durchsatzquantum auf den Markt gebracht.

Als besondere Vorzuge dieses Ofens werden angegeben: Bewältigung großer Durchsatzmengen, große Stabilität, geringe Betriebskraft, minimale Bedienungskosten, kein Gasverlust, hohe Ausbeuten, verbunden mit sehr guter Abröstung, billige Anschaffungskosten. Dadurch, daß Lütjens ihn für große Produktionen baut, wird die Zusammenhaltung der entstehenden Wärme besonders bedingt. Der Ofen setzt unter normalen Verhältnissen 12 bis 15 Tonnen Erz in 24 Stunden durch, soll also das Vier- bis Fünffache eines Herreshoff- oder Erzröstgesellschaftsofens leisten; trotzdem ist auch bei diesem Ofen, wie bei den beiden anderen, der Kraftverbrauch nur $^1/_2$ bis $^3/_4$ P.S. Zur Bedienung mehrerer Öfen ist nur ein Mann erforderlich. Durch solche großen Öfen fallen eine Anzahl langer Rohrleitungen fort, auch vereinfachen sich die Transportanlagen.

Die Arbeitsweise ist ähnlich der der schon erwähnten Öfen. Das Erz wandert nach systematischer Aufgabe durch die einzelnen Etagen und fallt abgeröstet in einen Sammelrumpf, der durch zwei Schieber reguliert wird und sich alle 2 Stunden füllt und durch Kippwagen entleert wird. Bei diesem Ofen sind Welle und Rührarme mit Wasserkühlung versehen, jede Etage hat zwei Rührarme. Die Luftzuführung erfolgt vom Umfange der unteren Etage aus, aber auch in den Arbeitstüren der einzelnen Etagen befinden sich Luftregulierungsrosetten zum Einlassen von Luft, wenn es an diesen Stellen ebenfalls einmal erforderlich sein sollte. Der Flugstaub wird mit Hilfe eines besonderen Staubfilters zurückgehalten. Die richtige Regelung der Temperatur in diesem Ofen bei einem solchen hohen Durchschnittsquantum dürfte die größte Aufmerksamkeit im Betriebe erfordern.

Wie aus dem schon erwähnten Aufsatze in der Zeitschrift „Metallurgie“ hervorgeht, hat man die mechanischen Röstofen auch in der Weise weiter ausgebildet, daß man sie mit einer Feuerung versehen hat, in erster Linie zu dem Zwecke, um sie für Materialien zu benutzen, die zu einer guten Abröstung die Zufuhr von äußerer Wärme bedürfen, wie z. B. die Zinkblende.

Im allgemeinen ist man in den Kreisen der Praktiker noch der Meinung, daß die mechanische Abröstung für Pyrit und Kupferkies so weit vervollkommnet worden ist, daß wesentliche Vorteile kaum noch zu erreichen sein dürften; für Zinkblende ist dagegen nach fachmännischem Urteil dieses Ziel noch nicht erreicht. Diesem Urteil kann Verfasser durchaus beistimmen, zumal in Deutschland, wo einzelne Werke sehr kostspielige Versuche auf diesem Gebiete unternommen haben, ein Fortschritt jedoch bis jetzt wenigstens nicht erreicht worden ist. Zur Abröstung von Zinkblende wird in großer Anzahl der sogen. Rhenaniaofen angewandt. Es ist dies ein Muffelofen, mit Feuerung versehen, bei dem $SO_2$- wie Feuergase für sich getrennt geführt werden, daher erstere zur Sulfit- oder Bisulfitfabrikation Verwendung finden können. Auch dieser Ofen wird in Lunges Schwefelsäurefabrikation ausführlich beschrieben, nur muß bemerkt werden, daß die neueren Konstruktionen dieses Ofens nur noch drei übereinanderliegende Muffeln besitzen, in denen das Erz durch Handarbeit vorwärts bewegt wird, bis es zur Ziehöffnung gelangt. Die Feuergase bestreichen auch nicht mehr jede einzelne Muffel, sondern gehen unter der untersten Muffel entlang und alsdann sofort über die oberste Muffel hinweg. Es werden wohl stets zwei solcher Öfen mit dem Rücken aneinandergebaut und ihre Gase alsdann gemeinsam in einen Kanal abgeführt. Wegen aller weiteren Einzelheiten muß, wie oben erwähnt, auf Lunges bekanntes Buch vergewiesen werden.

---

II. Kapitel.

# Die Reinigung der Gase und die dazu erforderliche Apparatur.

Zur Herstellung von hochprozentigen und reinen Produkten aus schwefligsauren Gasen und den betreffenden Rohmaterialien ist eine Reinigung von allen den Beimengungen erforderlich, die die Güte der herzustellenden Salze oder Lösungen beeinträchtigen könnten. Diese Reinigung wird um so schwieriger, je unreiner die Ausgangsprodukte sind, aus denen die Röstgase dargestellt werden Wird metallischer Schwefel oder der Schwefel der Gasmasse verbrannt, so ist schon erwähnt, daß die Oxydation so geleitet werden muß, daß kein sublimierter Schwefel in dem Gasstrome vorhanden ist, weil dieser in so feinverteilter Form auftreten kann, daß er trotz der Reinigungsapparatur doch bis zu den Absorptionsgefäßen gelangt. Durch umsichtiges Arbeiten kann aber dieser Übelstand stets vermieden werden.

Wie schon eingangs berichtet wurde, ist bei der Verbrennung aller schwefelhaltigen Materialien eine Bildung von Schwefeltrioxyd neben schwefliger Säure nicht zu verhindern. Findet eine Entfernung dieser Verbindungen des Schwefels aus den Röstgasen nicht statt, so bilden sich in den Absorptionsgefäßen neben den schwefligsauren auch schwefelsaure Salze, wodurch der Gehalt an wirksamer schwefliger Säure heruntergedrückt wird. Bei Benutzung von metallischem Schwefel ist die Reinigung der Gase aus dem Grunde verhältnismäßig einfach, da für gewöhnlich nur Schwefeltrioxyd bezw. Schwefelsäure zu entfernen sind. Aus der Beschreibung der Schwefelöfen ging hervor, daß in den meisten Fällen die Röstgase schon gekühlt den Ofen verlassen; wo dies nicht der Fall ist, muß diese Kühlung der Gase in der Weise eingerichtet werden, daß die Abzugsrohre vom Austritte aus der Staubkammer an entweder in Wasserkästen gelegt werden oder in rationeller Weise durch Streudüsen mit Wasser besprengt werden. Als Absorptionsmittel

für das Schwefeltrioxyd bezw. Schwefelsäure dient Säure von 92 bis 93 % $H_2SO_4$, vorausgesetzt, daß man nicht andere Mittel anwenden will, wie bei dem Apparate von Némethy, der die Gase durch Eisenbohrspäne leitet, die in einer besonderen Kammer gelagert sind. Indes wirkt 92 bis 93 prozentige Schwefelsäure sicherer, da sie sowohl Schwefelsäure als auch noch vorhandenes Anhydrid absorbiert. Auf solche Weise wird dann nicht nur eine Reinigung erzielt, sondern es wird auch — wenigstens nach einiger Zeit — eine stärkere Säure an Schwefelsaure gewonnen, so daß Verluste an Schwefel eigentlich nicht vorhanden sind. Die Absorption selbst vollzieht sich entweder in einem Turm aus Blei, so eingerichtet wie ein Gloverturm, oder auch bei kleineren Produktionen in einem Tonturm. Nach dem Gegenstromprinzipe werden die gekühlten Gase unten in den betreffenden Turm eingeführt, durchstreichen die Zwischenraume der Füllung desselben, welche letztere stetig oder auch nur periodisch mit der konzentrierten Schwefelsäure berieselt wird, bei welcher Gelegenheit das Anhydrid und die Schwefelsaure von dieser Schwefelsaure aufgenommen werden. Ein Verlust an Röstgas kann praktisch nicht eintreten, da nach früheren Angaben die Aufnahmefähigkeit von $SO_2$ für konzentrierte Schwefelsäure nur äußerst gering ist. Die innere Einrichtung eines solchen Turmes besteht darin, daß oberhalb des Eintritts der Gase ein Rost aus säurefestem Material sich befindet, auf dem sich z B. Lunge-Rohrmannsche Platten aufbauen, oder der mit anderem Füllungsmaterial, z. B. Guttmannschen Hohlkugeln, bis oben gefüllt ist. Auf der Decke des Turmes steht die Einrichtung zum Einlaufen der Säure an den verschiedenen Stellen und darüber noch ein Vorratsreservoir; unten am Fuße des Turmes läuft die Säure ab, und zwar am einfachsten in ein automatisches Montejus, welches die abgeflossene Säure von neuem in das obenstehende Reservoir drückt. Man wird die einmal in den Betrieb eingebrachte Saure so lange gebrauchen können, bis sie sich so weit angereichert haben sollte, daß z. B. bei einem Bleiturm das Metall etwa stark angegriffen werden sollte. Die Reinigung spielt sich ohne wesentliche Temperaturerhöhung ab, da die Gase ja gekühlt in den Turm eintreten, eine größere Abnutzung des Bleis ist ausgeschlossen; eine solche fällt natürlich ganz fort, wenn ein Tonturm benutzt wird. Die Abführung der Gase erfolgt an einer Stelle, unmittelbar unterhalb der Decke, und es ist ratsam, von nun an zur Weiterleitung der Gase nur noch Blei- oder Tonrohre zu benutzen. Eine derartige Reinigung für Schwefel

ist also einfach und läßt sich ohne viel Arbeit und Kosten durchführen.

Bedeutend schwieriger gestaltet sich eine solche Reinigung, wenn schwefelhaltige Erze zur Darstellung der schwefligsauren Gase zur Anwendung gelangen Je nach der Zusammensetzung dieser Erze ist auch das entstehende Gas mehr oder minder verunreinigt. Stets muß der eigentlichen Reinigung auf chemischem Wege in solchem Falle eine solche auf mechanischem Wege vorausgehen, da die Gase durch den Zug, mit dem sie den Ofen verlassen, mit Flugstaub, mitgerissenen Teilchen des Ofeninhaltes beladen sind. Um diesen mitgeführten Flugstaub zum Absetzen zu bringen, schließt sich an jeden Ofen bezw. jede Ofenreihe eine Staubkammer aus saurefestem und feuerfestem Materiale an, deren Abmessungen, zumal wenn die Öfen zur Herstellung von schwefliger Säure für Sulfite und Bisulfite gebaut sind, nicht zu gering sein sollten, da sie in diesem Falle zwei Funktionen zu verrichten hat: einmal als Flugstaubniederschlagsort zu dienen, und zweitens durch ihre Größe wie durch Verminderung der Gasgeschwindigkeit, die Gase schon so viel wie angangig abzukühlen. Bei dieser Abkühlung verdichtet sich auch schon ein Teil der mit den Gasen mitgehenden oxydischen Verbindungen, z B. arsenige Säure. Der Flugstaub in einer solchen Kammer enthält stets neben Abbrand schon je nach dem Gehalte in den Kiesen mehr oder minder auch Arsentrioxyd. Es ist also neben den mitgerissenen Teilchen noch besonders auch aus diesen Gasen zu entfernen die vorhandene arsenige Säure und das gebildete Anhydrid bezw. Schwefelsäure; in geringen Mengen können noch in Frage kommen Antimon-, Selen- und Tellurverbindungen.

Von ganz besonders technischer Schwierigkeit hat sich die völlige Entfernung der arsenigen Säure aus den Röstgasen erwiesen. Es liegt dies daran, daß diese als sehr feinverteilter Niederschlag in den Gasen enthalten ist, der nur außerst schwer aus dem Gasstrome zu entfernen ist. Wie schon erwähnt, setzt sich ein Teil davon zwar schon in der Flugstaubkammer ab, und zwar um so mehr, je kühler die Gase in der Kammer werden. Gewöhnlich genügt diese Kühlung aber nicht. Nach dem Austritte aus der Staubkammer werden die Gase in einem genügend weiten Bleirohre fortgeführt, das durch Bespritzen mit Wasser vermittelst Streudüsen kalt gehalten wird; man wird im Betriebe finden, daß sich nach einiger Zeit auch in solchem Rohre noch größere Mengen arseniger Säure absetzen; kann man es erreichen, daß der Gasstrom

bis etwa auf die Temperatur der Atmosphäre abgekühlt wird, so ist er am geeignetsten vorbereitet, um die noch darin befindliche Schwefelsäure und das Schwefeltrioxyd und noch weitere Mengen arseniger Säure durch einen Absorptionsturm in solcher Weise zu entfernen, wie es schon vorhin beschrieben worden ist. Aber selbst nach dem Austritte der Gase aus diesem Turm ist immer noch arsenige Säure in denselben enthalten; auch beladt sich dann das Gas mit sehr feinen Tröpfchen der Turmschwefelsäure. Daher ist es angebracht, bevor die Gasmengen zur Pumpe oder Ventilator gelangen, sie noch mehrere stehende oder liegende zylindrische Gefäße durchstreichen zu lassen. Letztere sind im Inneren verbleit und mit Koksstücken gefüllt, auf deren Oberfläche sich nunmehr die letzten Reste der Verunreinigungen abscheiden, die also als Gasfilter dienen Die Verbleiung hat den Zweck, das Röstgas vor der Berührung mit Eisen zu schützen, da sonst das äußere Ansehen der zu erzeugenden Salze, wie man später sehen wird, beeinflußt werden kann. In den Gefäßen, wenn sie aufrechtstehend sind, ist unten ein Rost angebracht; hier tritt das Gas ein und später oben aus. Bestimmte Größenverhältnisse in der Reinigungsapparatur lassen sich nicht angeben, da dies von der Menge zu erzeugenden Materials abhängig ist.

Es ist noch eine besondere Vorsicht bei der Reinigung der Gase zu beobachten; gebraucht man zum Fortschaffen derselben Ventilatoren oder Gebläse, so sollten diese ebenfalls verbleit sein. Bei Kolbenmaschinen ist allerdings eine kurze Berührung mit Eisen nicht ganz zu vermeiden, auch tritt hierbei noch der Umstand hinzu, daß die Gase vielleicht zusammen mit etwas Maschinenöl in die Absorptionsgefäße gelangen könnten, wodurch die Lösungen bezw. Salze stark gelb gefärbt werden. Es empfiehlt sich deshalb, hinter der Kolbenmaschine noch erst einen kleinen verbleiten Ölfänger aufzustellen, der mit scharfkantigen, eisenfreien Steinbrocken gefüllt wird.

Die angegebene Methode der Reinigung von Röstofengasen hat sich in der Praxis gut bewährt und hat einwandfreie Produkte ergeben. Erwähnt mögen noch einige andere Methoden werden, die speziell zwar für die Anhydriddarstellung angewandt werden, aber auch ebenso gut bei der Darstellung von Sulfiten und Bisulfiten in Anwendung treten können. Lunge[1]) gibt bei den einzelnen Verfahren auch die Methoden der Reinigung der Röstgase an, be-

---

1) Lunge, Sodaindustrie, Bd. Schwefelsäurefabrikation, S. 918ff.

sonders erwähnenswert ist das Verfahren von Dr H. Rabe in Berlin zur Filtration der Gase.

Auch einige neuere Vorschläge, wie das engl. Patent Nr. 16253 vom 15. Februar 1910 von Raynard & Pierron, die amerik. Patente Nr. 711187 und 711188 vom 14. Oktober 1902 von G C. Stone und ebenfalls das amerik Patent Nr. 715778 vom 16. Dezember 1902 von H. A Frasch werden dort im Auszuge erwähnt. Auch muß hier das Patent der Metallurgischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr 161017) gegebenenfalls in Rücksicht gezogen werden.

---

III. Kapitel

# Die Herstellung der sauren und neutralen schwefligsauren Salze.

## Natriumsalze.

Nach Dammer[1]) gibt es eine Anzahl von neutralen und sauren Sulfiten des Natriums, während nur ein Salz von pyroschwefligsaurem Charakter angeführt wird. In der Praxis stellt man zwei Salze in großem Maßstabe her: Das saure Salz, Natriumbisulfit, entsprechend der Formel: $NaHSO_3$, und das neutrale Salz, Natriumsulfit $Na_2SO_3$, entweder wasserfrei oder verbunden mit $7 H_2O$, während ein drittes Salz, das Natriumpyrosulfit, $Na_2S_2O_5$, noch nicht den Eingang gefunden hat, den es eigentlich verdiente

## Herstellung des sauren Natriumsulfits, kurz bezeichnet als Natriumbisulfit.

Die Fabrikation dieses Salzes, welches in besonderer Güte und Hochprozentigkeit unter dem Namen Kristallbisulfit in den Handel eingeführt ist, kann man fabrikmäßig auf verschiedenen Wegen ausführen. Der Ausgangspunkt ist dafür in den meisten Fällen eine gesättigte Sodalösung. Es ist nun eine ganz auffallende Tatsache, daß für das äußere Ansehen des herzustellenden Salzes es nicht ganz gleichgültig ist, was für eine Sodasorte, ihrem Fabrikationsorte nach, benutzt wird. Als Soda, kalziniertes, kohlensaures Natron, kommt heutzutage nur die sogen Ammoniaksoda in Betracht, da die Le Blanc-Soda überhaupt nicht mehr als kohlensaures Salz fabriziert wird, sondern von den noch nach dem Le Blancverfahren arbeitenden zwei Fabriken in Deutschland nur Ätznatron dargestellt wird. Aber auch die Produkte der verschiedenen Ammoniksodafabriken eignen sich nicht alle gleich gut zur Herstellung von einwandfreiem, farblosem Natriumbisulfit.

---

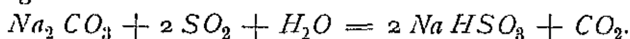
1) Handbuch der anorganischen Chemie von Dammer, Bd. II, 2. Teil, S. 151.

Am besten hat sich die kalzinierte Soda bewährt, die von dem „Verein Chemischer Fabriken zu Mannheim“ in der Fabrik zu Heilbronn erzeugt wird; die Produkte einer Reihe von anderen Fabriken lieferten ein Salz, das mehr oder minder gefärbt war, woran der Handel sehr oft Aussetzungen zu machen pflegt.

Die Ammoniaksoda ist zur Herstellung von hochprozentigen Bisulfiten und Sulfiten rein genug; man kann sie gewöhnlich mit 99 % $Na_2\,CO_3$ in Rechnung setzen.

Eine gesättigte Sodalösung hat nach Lunge und Berl[1]) bei 15 $^0$ C ein spezifisches Gewicht von 1,24 = 27,9 $^0$ Bé, sie enthält dann 22,2 % $Na_2\,CO_3$ oder in 1 Liter = 276,6 g $Na_2\,CO_3$; aus diesen Zahlen ist leicht zu berechnen, wieviel Soda für ein bestimmtes Quantum Wasser zur Sättigung erforderlich ist. Das zweite nötige Mittel ist die schweflige Säure, deren Herstellung und Reinigung in den vorigen Kapiteln ausführlich beschrieben wurde

Die gesättigte Sodalösung muß nun in Bisulfitlauge umgewandelt werden. Da die sich bildende wasserige schweflige Säure starker als die Kohlensäure ist, so wird sie die letztere aus ihrer Verbindung frei machen; der Vorgang spielt sich dann nach folgender Gleichung ab:



$$Na_2\,CO_3 + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,Na\,HSO_3 + CO_2.$$

Man erhält theoretisch für 106 kg $Na_2\,CO_3$ — 208 kg $Na_2\,H\,SO_3$.

Was die Stärke der schwefligen Säure im Gasstrome anbetrifft, so ist es empfehlenswert, so hochprozentige Gase wie möglich zu verwenden. Bei zu großem Gehalte steigt allerdings die Temperatur im Ofen stark, die Abkühlung der Gase macht größere Schwierigkeiten, und eine Sublimation von Schwefel ist nicht ausgeschlossen; in den Stuckkiesöfen kann Sauenbildung eintreten, und bei den Feinkiesöfen leidet die Apparatur sehr, so daß man durch solche Vorkommnisse gezwungen ist, den $SO_2$-Gehalt in gewissen Grenzen zu halten. Für Schwefelöfen dürften 15 Volumprozent, für Kiesröstung, überhaupt für schwefelhaltige Materialien, 8 bis 9 Volumprozent die oberste, für den Betrieb geeignetste Grenze sein.

Was nun die Apparatur für Herstellung von Lauge oder schwefligsauren Salzen anbelangt, so ist zunächst für den Transport der schwefligen Säure vom Ofen durch die Reinigungsanlagen zu den Absorptionsgefäßen Sorge zu tragen. Hierzu dienen vielfach

1) Taschenbuch für Sodafabrikation von G. Lunge und Berl.

Kolbenmaschinen, die das Gas ansaugen und dann durch die Rohrleitungen weiterdrücken; sie besitzen die Annehmlichkeit, daß sie größere Flussigkeitssaulen durch ihren Druck überwinden können, und sind daher für alle Fälle zu gebrauchen. Auch andere Apparate, wie z. B. Ventilatoren oder Kapselgebläse, wie sie die Firmen Humboldt in Kalk bei Köln und Jäger in Leipzig bauen, sind gut zu gebrauchen, wenn sie einen genügend großen Druck zu entwickeln vermögen. Steinzeugventilatoren dürften gleichfalls gute Dienste leisten

Die erste Operation ist also die, eine Natriumbisulfitlösung herzustellen, die, wie man sehen wird, zur Darstellung von festem Salz weiter benutzt werden kann. Da eine Natriumbisulfitlösung von 38 bis 40 $^{0}$ Bé schon Handelsware ist, so braucht man hierzu Apparate von folgender Einrichtung Zylindrische Eisengefaße, innen gut verbleit und an der oberen Öffnung mit einem ebenfalls verbleiten Deckel versehen. Dieser Deckel besitzt zunächst eine Öffnung zur Einfuhrung des schwefligsauren Gases, eine zweite zur Abführung des Gasrestes nach der Absorption, oder wenn diese schon zum großten Teile vor sich gegangen ist, zur Ableitung des Restes von Röstgas und der bei dem Prozeß entstehenden Kohlensäure in einen weiteren Absorptionsapparat; ferner eine dritte Öffnung zum Einfüllen der Sodalösung Diese kann aber auch in der Weise gleich im Gefäße selbst bereitet werden, daß man den Kessel mit Wasser füllt, ein Dampfrohr zur Erwärmung einführt und nun feste Soda zugibt, bis die Sättigung erreicht ist Die Umsetzung in Bisulfitlösung vollzieht sich ohne Wärmezuführung; hat die Lösung eine Starke von 38 bis 40 $^{0}$ Bé erreicht, so ist sie fertig. Zur schnelleren Absorption kann man auch ein Rührwerk in diese Absorptionskessel einführen Die Lösung wird alsdann in Kesselwagen oder eiserne Fässer gefüllt, in denen sie zum Versand kommt.

Zur Fabrikation von festem Bisulfit ist eine große Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Zuerst soll hier ein Weg beschrieben werden, wie ihn der Verfasser selbst in der Praxis hat ausführen müssen, der ein einwandfreies, hochprozentiges und weißes Produkt ergab Als Ausgangsmaterial dient dazu die oben beschriebene Bisulfitlauge Man bedient sich derselben Kessel, in denen sie hergestellt wird, nur kann das Rührwerk fortbleiben Dafür ist aber auf dem Deckel eine Vorrichtung erforderlich, die gestattet, daß kalzinierte Soda in bestimmter Menge von Zeit zu Zeit zugesetzt werden kann. Am einfachsten würde hierzu eine viereckige oder runde Öffnung dienen können, die mit einem gut verschließ-

baren Deckel versehen ist; nur würde diese Vorrichtung jedesmal beim Öffnen nicht nur den Arbeiter belästigen, sondern es würde auch stets Gas in den Arbeitsraum treten, wodurch die Luft verschlechtert und Verluste eintreten würden. Besser ist eine Art Trichter, der unten und oben eine Verschlußplatte besitzt; bei jedem Öffnen der unteren Platte fällt alsdann eine bestimmte Menge Soda in das Füllgefäß, und dieses kann ohne Verlust durch die obere Platte von neuem gefüllt werden.

Das ganze Verfahren der Darstellung von festem Bisulfit stellt sich nun äußerst einfach dar: Hat man eine gesättigte Lösung von saurem schwefligsaurem Natron und leitet in diese weiter schwefligsaures Gas ein, so entsteht in derselben freie, wasserige schweflige Säure. Wird jetzt kalzinierte Soda in richtigem Verhältnis von Zeit zu Zeit zugegeben, so setzt sich das kohlensaure Salz zum schwefligsauren um, indem Kohlensäure entweicht Da die Lösung an $NaHSO_3$ schon gesättigt war, so fällt das Salz als solches sofort aus und bleibt in der Flüssigkeit zum Teil suspendiert, mit dem Teil setzt es sich am Boden ab. Je mehr dieser Vorgang voranschreitet, desto mehr festes Salz sammelt sich alsdann in dem Gefäße selbst an. Ein solcher Füllkessel ist außer Betrieb zu setzen, wenn die Schicht des ausgeschiedenen Salzes eine bestimmte Dicke am Boden erreicht hat. Maßgebend für die Beendigung des Prozesses ist die Größe der Gefäße und die Tiefe, mit der das Gasrohr in die Flüssigkeit des Füllkessels selbst hineinreicht, da das Gas bei einer bestimmten Schichthöhe nicht mehr durch die Salzmassen hindurchgedrückt werden kann.

Gewöhnlich schaltet man zwei bis drei solcher mit gesättigter Sodalosung beschickter Füllkessel hintereinander; es kann dann kein Verlust an Röstgas entstehen. Diese einfache Art der Darstellung ergibt ein sehr reines Salz; das Produkt ist kleinkristallinisch, und daher ist eine ziemlich große Menge in verhältnismaßig kleinem Volumen unterzubringen.

Ein fertiger Kessel wird nun in der Weise entleert, daß man durch einen etwa 60 cm vom Boden des Füllgefäßes angebrachten Stutzen, an dem sich ein Stuck Gummischlauch, mit Quetschhahn versehen, ansetzt, die Hauptmasse der Flüssigkeit auf eine Nutsche laufen läßt. Sie führt naturgemäß stets schon festes Salz ebenfalls mit sich und gelangt durch die Nutsche in ein in der Erde stehendes Montejus. Diese Mutterlauge wird sofort wieder in ein leeres Füllgefäß gedrückt und ist ohne weiteres zur Darstellung neuer Salzmengen fertig.

Ist alle Flussigkeit so weit wie möglich abgeflossen, so wird mittels einer breiten Bleirinne eine Verbindung zwischen Nutsche und dem Mannlochdeckel am untersten Teile des Füllgefäßes hergestellt und dieser Deckel vorsichtig geöffnet Man kruckt nun die ganze Masse auf die Nutsche, saugt die Mutterlauge gut ab und bringt die Nutsche samt Inhalt — die Nutsche ist praktischerweise nach dem Ablösen vom Montejus fahrbar eingerichtet — zu der in unmittelbarer Nähe stehenden Zentrifuge, in der das Salz nach dem Schleudern mit ganz wenig Kondenswasser gewaschen wird.

Man laßt die Zentrifuge so lange laufen, bis keine Flüssigkeit mehr aus ihr herauslauft; das Natriumbisulfit ist alsdann sogleich zum Versand bereit

Mit Bezug auf die Nutsche, das sich an diese anschließende Montejus und die Zentrifuge möge noch folgendes erwähnt werden.

Die Nutsche ist von rechteckigem Querschnitt, in allen Teilen verbleit und wird durch Stutzen und Rohre am unteren Teile mit dem Montejus verbunden.

Da die Zentrifuge gewöhnlich raumlich etwas entfernt von der anderen Apparatur aufgestellt ist, so ist es zweckmaßig, die Nutsche fahrbar einzurichten, um die Massen alsdann direkt in die Zentrifuge einbringen zu können Von außerordentlich guter Haltbarkeit haben sich solche Nutschen erwiesen, deren Boden zur Trennung von Mutterlauge und Salz mit porösen Filtersteinen ausgesetzt waren. Es lagern diese Steine auf einem verbleiten Eisengitter und sind so miteinander verbunden, daß die Fugen — die Steine besitzen Nut und Feder — mit einem säurefesten Kitt ausgestrichen sind. Der Kitt besteht aus Bleiglätte und Glyzerin, dessen prozentuale Zusammensetzung in Muspratts Technischer Chemie unter dem Artikel „Kitte" zu ersehen ist

Das Montejus steht naturgemäß in direkter Verbindung mit der Nutsche und in unmittelbarer Nähe der Füllgefäße; es wird in eine Grube versenkt aufgestellt und ist ebenfalls in allen seinen Teilen verbleit. Es muß so eingerichtet sein, daß es sowohl mit einer Vakuumpumpe wie mit einem Kompressor zum Drücken der Flüssigkeit in Verbindung gebracht werden kann. Da die fortzudrückende Mutterlauge wieder in den Betrieb zurückkehrt, falls nicht ein Teil davon als solche benutzt oder verkauft wird, so muß die Druckleitung über alle Füllgefäße hinweggehen und bei jedem einzelnen mit einer Einlaßvorrichtung, Hahn oder Ventil, versehen sein.

Über die Zentrifuge wäre noch zu bemerken, daß eine solche in ihren Hauptteilen aus Kupfer bestehen sollte, und der Siebeinsatz noch besonders gut zu verzinnen ist. Es hat sich nämlich gezeigt, daß, wenn der Siebeinsatz aus reinem Kupfer bestand, letzteres angegriffen wurde, und das Salz rote Pünktchen aufwies, was häufig zu Reklamationen Anlaß gab.

Wahrend über die Verwertung aller Salze am Schlusse des Buches einige nähere Angaben gemacht werden sollen, durfte es hier angebracht sein, besonders über den Versand des Bisulfites nähere Einzelheiten anzugeben.

Das Natriumbisulfit hat die Eigenschaft, sich an der atmosphärischen Luft unter Abgabe von schwefligsaurem Gas zu zersetzen und sich auf diese Weise langsam in Sulfat zu verwandeln; daher muß es in guten, luftdichten Gefäßen bezw. Emballagen verschickt werden. Der Versand geschieht öfters in alten, gut mit Soda ausgekochten und ausgezogenen Petroleumfässern, die vor dem Füllen mit Pergamentpapier ausgelegt werden. Für weiteren Export haben sich eiserne Trommeln, wie sie die Firma Schmalenbach in Duisburg liefert, gut bewährt, da diese eventuell von neuem benutzt werden können. Trotzdem man auch diese mit Pergamentpapier auslegt, empfiehlt es sich, sie vorher innen zweimal mit gut haftender grauer Ölfarbe anzustreichen; unterläßt man diese Vorsichtsmaßregel, so greift das Salz die Gefäßwandung an, es wird hierdurch gelb und verliert bedeutend an Qualität

Eine andere Methode, Natriumbisulfit zu gewinnen, besteht darin, die Losung von 38 bis 40 ⁰ Bé in Vakuumapparaten, die im Innern verbleit sind, so weit einzudampfen, bis das Salz in fester Form sich ausscheidet. Es muß dann stets genugend Lauge zur Speisung der Verdampfapparate in Vorrat gehalten werden. Das ausgefallene Salz fallt in unten an diese Apparate angebrachte Vorrichtungen, aus denen es ohne Unterbrechung des Eindampfens der Lauge dann auf eine Nutsche gebracht werden kann und dann weiter verarbeitet wird, wie vorstehend angegeben. Die ganze Arbeitsmethode ist einfach und bequem, erfordert aber, wenn auch nur teilweise, direkten Dampf, was die Unkosten in die Höhe bringt

Hölbling[1]) gibt noch mehrere Methoden an, die allerdings erloschene Patente betreffen. Es wird erwähnt das D. R. P. 103064:

---

1) Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Sauren, der Alkalien und des Ammoniaks, 1895 bis 1903 von V. Hölbling, Berlin, J. Springer, 1905.

Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Natriumbisulfit aus Soda; ferner das amerik Patent 572 193: Apparat zur Darstellung von Bisulfitlösungen.

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft [1]) ist das engl. Patent 4512 vom 13. November 1882 enthalten, welches auf den Namen von Ernst Carey und Ferdinand Hurter in Widnes lautet. Es behandelt die Darstellung von Natriumbisulfit, welche, wie folgt, beschrieben wird:

Gasförmige schweflige Säure wird mit trocknem oder nahezu trocknem, einfach gewässertem Natriumkarbonat, welches in einem mit Ruhrwerk versehenen Gefäß sich befindet, in Berührung gebracht. Die dabei entwickelte Kohlensäure wird zur Fabrikation von Natriumbikarbonat benutzt Infolge der Reaktionswärme wird ein trockenes Bisulfit auch aus etwas feuchtem Natriumkarbonat erhalten.

Diese Darstellung ist deshalb erwähnenswert, da sie die Kohlensäure wiedergewinnen und von neuem ausnutzen will, dürfte aber wohl nur für Sodafabriken in Betracht kommen.

## Herstellung von neutralem Natriumsulfit.

Es gibt zwei Arten dieses Salzes, die für die Technik von besonderer Wichtigkeit sind, nämlich ein wasserfreies, $Na_2SO_3$, und ein wasserhaltiges, $Na_2SO_3 + 7 H_2O$. Über den Wassergehalt herrschten bis vor nicht allzulanger Zeit verschiedene Auffassungen. Röhrig [2]) berichtet darüber, daß nach Muspratt aus einer sauren Lösung Kristalle von der Zusammensetzung $Na_2SO_3 + 10 H_2O$ erhalten werden, während Rammelsberg stets bei seinen Versuchen ein Salz von folgender Zusammensetzung erhielt: $Na_2SO_3 + 7 H_2O$; allerdings gab Rammelsberg dann spätere Analysen an, die nur 6 Mol: Kristallwasser enthielten; Vauquelin beschreibt auch ein Salz mit 8 Mol : $H_2O$. Durch die Versuche von Röhrig ist aber zweifellos festgestellt, daß das neutrale Natriumsulfit mit 7 Molekülen $H_2O$ kristallisiert. Diese Behauptung besteht zu Recht, da das im großen dargestellte Produkt stets $7 H_2O$ enthält.

Man geht bei der Herstellung nun wiederum von den zwei folgenden Produkten aus, einer Natriumbisulfitlösung von 38 bis 40 Bé und einer gesattigten Sodalösung. Eigentümlicherweise benutzte man zur Herstellung von Natriumsulfit in manchen Fabriken das

---

1) Berichte (Referate), 17, 33c.

2) „Journal fur praktische Chemie“ 145, 1888, N. F. 37, S. 217ff.

teure Ätznatron, dessen Verwendung noch außerdem den Ubelstand zeigte, daß beim Zusammenbringen mit der Bisulfitlösung das Eisen als ein schwarz gefärbter Niederschlag ausfiel. Eine derartige Lösung zu filtrieren, ergab wegen der Feinheit des Niederschlages keine befriedigenden Resultate. Jetzt dürfte man nur noch eine gesättigte Natriumkarbonatlösung verwenden, die gegebenenfalls noch filtriert werden muß, wodurch ein besseres Auskristallisieren erreicht wird. Auch die zu verwendende Bisulfitlosung soll gut geklart sein und eine nicht zu gelbe Farbe besitzen Als Apparatur dienen entweder runde oder viereckige Gefäße von bekanntem Volumen, die aber verbleit sein müssen. Die Aufstellung dieser Gefaße kann so erfolgen, daß die Behälter für die Sodalösung höher stehen, um ihren Inhalt auf bequeme Weise in die darunter stehenden Behälter der Bisulfitlösung einlaufen zu lassen Auch ist, wenigstens wenn es sich um die Erzeugung von wasserfreiem Salz handelt, eine Erwärmung der beiden Losungen durch Dampf erforderlich. Dies kann entweder direkt oder auch durch eine Dampfschlange geschehen.

Will man $Na_2 SO_3 + 7 H_2O$ herstellen, so werden die beiden Lösungen, wie oben angegeben, bereitet und in kaltem Zustande durch Zusammenfließenlassen miteinander vereinigt. Nach dem Entweichen der Kohlensäure kristallisiert dann das Salz in obiger Zusammensetzung aus und zeigt bei guten Laugen eine rein weiße Farbe Es wird unter Zuhilfenahme von reinem Wasser geschleudert und gewaschen; die Trocknung erfolgt am besten in Vakuumtrockenschränken. Es ist ziemlich haltbar an der Luft und wird schon aus diesem Grunde vielfach hergestellt und verwendet.

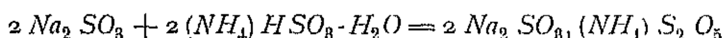
Die zweite Modifikation ist das wasserfreie Salz $Na_2 SO_3$ Der ganze Unterschied in der technischen Darstellung gegenüber dem vorhergehenden besteht darin, daß die gesättigten Lösungen in heißem Zustande in derselben Weise und in denselben Apparaten miteinander vereinigt werden Es fällt alsdann aus der Lösung sofort ein Salz aus, das wasserfreies, neutrales schwefligsaures Natrium ist. Es wird unmittelbar von der Mutterlauge durch Abhebern getrennt und dann in derselben Weise behandelt wie das wasserhaltige Produkt.

Von anderen Methoden, um Natriumsulfit herzustellen, gehört hierher das D. R. P. 80390 von R. Payelle und Dr E. Sidler in Nancy Es behandelt nicht nur die Herstellung von Sulfit, sondern auch von Bisulfiten, aus welchem Grunde es auch mit der Herstellung des letzteren Salzes noch in Verbindung zu bringen wäre.

Das Wesentliche in diesem Patente besteht darin, daß beide Salze auf trocknem Wege erhalten werden sollen Nach der Beschreibung entsteht schon Bisulfit, wenn trockne schweflige Säure in Berührung mit doppeltkohlensaurem Natron gebracht wird. Der Beginn der Reaktion findet unter Temperaturerhöhung von 35 bis 40 ° C statt. Wenn alsdann die Erfinder angeben, daß ein Salz von großer Reinheit und hohem Gehalte an $SO_2$ entstände, so muß dem widersprochen werden, da ein Gehalt von 50 bis 60 % schwefliger Saure kein hochprozentiges Produkt darstellt Das Salz, wie es nach der zuerst angegebenen Methode fällt, zeigt stets 60 bis 62 % $SO_2$.

Bei der Herstellung von Natriumsulfit wollen die Erfinder das Bisulfit auf Bikarbonat bei höherer Temperatur einwirken lassen; um aber einer größeren Umwandlung in Sulfat vorzubeugen, wird der Prozeß in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder anderen neutralen Gasen ausgeführt. Wie es scheint, sind die Erfinder mit ihrem Patente wohl nicht durchgedrungen, da es schon nach einem Jahre (1895) erloschen war.

Es gehoren hierher wohl auch die Verfahren, die das Natriumsulfit gleichzeitig neben anderen Produkten gewinnen wollen. So das D. R P. 43921 von G. Tauber in Dresden: Verfahren zur Darstellung von Natriumammoniumsulfit, Natriumsulfit und Natriumhydroxyd. Dieses Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß ein Doppelsalz von Natriumsulfit und Ammoniumsulfit im Verhältnis der früher sogen. 1½ fach sauren Salze, nämlich:



$$2\,Na_2\,SO_3 + 2\,(NH_4)\,HSO_3\text{-}H_2O = 2\,Na_2\,SO_3,\,(NH_4)\,S_2\,O_5$$

in Verbindung mit 10 Mol. Kristallwasser sich bei hinreichender Konzentration überall da ausscheidet, wo seine Bestandteile, gleichgültig in welcher Verbindungsform, ob als Sulfite, Bisulfite oder teilweise als Chloride, zusammentreffen. Um nun diese Reaktion zur Darstellung von Natriumsulfit oder selbst Natronhydrat und Chlornatrium zu benutzen, leitet man in die Lösung des letzteren unter Abkühlung Ammoniakgas und schweflige Säure bis zur eben beginnenden sauren Reaktion ein, scheidet das ausfallende Doppelsulfit mittels Zentrifuge ab und erhitzt es auf 110 ° C; hierbei entweicht das Ammoniumsulfit unter Zerfall in Ammoniak und schweflige Säure, welche Stoffe wieder benutzt werden. Aus dem Natriumsulfit bildet sich, durch Kochen mit Kalkhydrat, Natronhydrat neben unlöslichem Kalziumsulfit Auch kann das Doppelsulfit direkt mit Kalkhydrat zur Bildung von Kalziumsulfit und Natronlauge erhitzt werden, wobei das Ammoniak entweicht.

Duvieusart gewinnt Natriumsulfit neben Ammoniumchlorid' (engl. Patent 20613, 1907) dadurch, daß er Seesalz zu Ammoniumsulfitlösung zusetzt und die Losung erhitzt, wobei Natriumsulfit ausfällt; aus der Mutterlauge wird Ammoniumchlorid durch Abkühlen und Auskristallisieren gewonnen.

## Herstellung von Natriumpyrosulfit.

Das Natriumpyrosulfit enthalt von den bisher beschriebenen Natriumsalzen in reinster Form den hochsten Gehalt an $SO_2$ mit 62,26 %. Wenn es speziell fur Benutzung der $SO_2$ allein in Betracht käme, so dürfte es vorteilhaft sein, dieses Salz in größerem Maßstabe herzustellen. Bezuglich der Fabrikation gibt Röhrig [1] an, daß aus einer mit $SO_2$ stark ubersattigten Lösung das Salz beim Erkalten des Sirups auskristallisiert und schreibt ihm die folgende Formel zu: $Na_2 S_2 O_5$; man könnte diese Formel auch in der Weise ableiten, daß aus dem Natriumbisulfit ein Molekül $H_2O$ austritt: $2 Na H SO_3 - H_2O = Na_2 S_2 O_5$. Durch Entfernung dieses einen Moleküls Wasser aus dem Bisulfit würde man am einfachsten und schnellsten zu dem Salze gelangen. Dies läßt sich nun auf folgende Weise erreichen. Wenn man festes Natriumbisulfit in einem Vakuumtrockenschrank langsam erwärmt und ein hohes Vakuum aufsetzt, so ergibt sich später ein Salz, das in der Tat über 62 % an $SO_2$ aufweist. Das Produkt selbst hat sich dann in Stücken zusammengeballt und ist recht gut luftbestandig. Dieser letztere Umstand dürfte besonders ins Gewicht fallen, da das Natriumpyrosulfit haltbar und leicht zu versenden ist, ganz abgesehen von dem so hohen Gehalte an $SO_2$. Eigentümlicherweise wird diese wichtige Tatsache in der Praxis wenig beachtet, wie überhaupt von diesem Salze nicht der Gebrauch gemacht wird, den es nach seinen Eigenschaften verdient. Vielleicht genügt dieser Hinweis, dem Salz mehr und mehr Eingang zu verschaffen.

Wenn in Dammer [2] eine andere Methode angegeben wird, gemäß engl Patent nach Carey und Hurter, so ist dies ein Irrtum, da Verfasser feststellen konnte, daß es sich hier nicht um Natriumpyrosulfit, sondern Natriumbisulfit handelt. Eine andere Methode, als die oben angegebene, konnte nicht gefunden werden.

---

1) Journal für praktische Chemie, 145.
2) Handbuch der anorganischen Chemie 2, 2, S. 153.

## Kaliumsalze.

Für die Herstellung im großen kommen in erster Linie in Betracht: das Kaliumsulfit, in fester Form zwar nur wenig, dagegen in größerer Menge flüssig, und zwar in einer Stärke von 45 ⁰ Bé; ferner in Form von Lösung das Kaliumbisulfit 28 bis 30 ⁰ Bé und endlich das Kaliummetasulfit.

Als Rohmaterial für diese Salze kam früher besonders die Pottasche, $K_2CO_3$, in Betracht, die aber in guter hochprozentiger Ware nur schwer zu erhalten ist; desgleichen war das aus diesem Salz hergestellte Aetzkali sehr teuer und nicht immer für die Sulfitsalze rein genug. In letzterer Zeit hat sich die Darstellung von flüssigem Kaliumsulfit wie Kaliummetasulfit (ein entsprechendes Salz wie das Natriumpyrosulfit) in größerem Umfange gehoben, weil durch die Elektrolyse von wässeriger Chlorkaliumlösung große Mengen von Kalilauge von 50 ⁰ Bé an den Markt kamen; letztere enthält nur noch etwa 1 % $KCl$, und bis auf geringe Spuren kein Eisen. Aber selbst bei den besten Fabrikaten ist diese Lauge stets etwas gefärbt. Da eine gewisse Überproduktion an Kalilauge Platz griff, so ist der Preis dieser Lauge nicht hoch, so daß dieser Umstand der Herstellung von Sulfiten auch zugute kommt.

## Herstellung von Kaliumsulfit 45 ⁰ Bé.

In dieser Form kommt das Sulfitsalz in größter Menge in den Handel. Die Fabrikation solcher Lauge gestaltet sich sehr einfach: es wird ein verbleiter Zylinder mit Kalilauge von 50 ⁰ Bé vollgedrückt und in diese Lösung das zur Verfügung stehende schwefligsaure Gas direkt hineingeleitet; eine so behandelte Lauge ist, abgesehen von analytischer Prüfung, dann als in Kaliumsulfitlösung übergeführt zu betrachten, wenn sie mittels Aräometer gemessen, 45 ⁰ Bé zeigt. Der Vorgang ist theoretisch folgender: $2\,KHO + SO_2 = K_2SO_3 + H_2O$, da also aus der Kalilauge selbst Wasser abgespalten wird, so muß die Lauge dünner werden. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß an eine solche Lauge große Ansprüche darauf hin gestellt werden, daß sie klar ist und vollkommen farblos erscheint. Die Klarheit der Lauge erzielt man nach der Sättigung durch längeres, ruhiges Stehen und vorsichtiges Abhebern aus den Gefäßen, damit sich der Bodensatz nicht aufrührt. Man zieht die Lauge sogleich in die Behälter ab, in denen sie versandt wird. Es sind dies gewöhnlich Weißblechgefäße von den verschiedensten Abmessungen, wie sie besonders auch in der Lackindustrie benutzt werden. Die Lauge ist nun stets noch etwas gefärbt; diese Färbung

entfernt man durch einen kleinen Kunstgriff. Hängt man in die Versandgefäße offen eine Anzahl von Weißblechstreifen hinein, so verschwindet die gelbliche Farbung während eines Zeitraumes von 24 Stunden, und die Flüssigkeit ist alsdann wasserhell. Die betreffende Färbung rührt in den meisten Fällen von einem ganz minimalen Eisengehalte her.

## Herstellung von festem Kaliumbisulfit.

Dieses Salz wird in der Technik nicht häufig verlangt. Es kann in derselben Weise wie das Natriumbisulfit hergestellt werden, wenn statt Soda hochprozentiges Kaliumkarbonat Verwendung findet.

Das engl. Patent 5882 vom 13. Mai 1885 von A Boake und F. G. A Roberts, Essex, will das Salz auf folgende Weise herstellen: In eine siedende Lösung von Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Kaliumbikarbonat leitet man schweflige Säure so lange ein, bis die Lösung ein spezifisches Gewicht von 1,460 zeigt. Diese Lösung laßt man abkuhlen, wobei sich schnell Kristalle abscheiden. Das so erhaltene Bisulfit verandert sich fast gar nicht an der Luft. Die Erfinder nennen es Kaliumhydrometa- oder Kaliumisobisulfit und verwenden es nach engl. Patent 5883 vom 13. Mai 1885 als Zusatz zu den in der Brauerei verwandten Materialien bezw. zur Würze oder Maische

Eine andere Methode zur Darstellung von Kaliumbisulfit gibt Driessche im franz. Patent Nr. 373457 an; die Herstellung des Salzes geschieht durch Einleiten von unter Druck stehender schwefliger Säure in kochende, gesättigte Kaliumbikarbonatlösung und Kristallisierenlassen der entstehenden Lauge

## Herstellung von Kaliummetasulfit.

Zur Herstellung dieses Salzes bedarf es der schon beschriebenen Kaliumsulfitlösung von 45° Bé und eines schwefligsauren Gases von 100%. Letzteres kommt, wie eine Reihe anderer Gase, in Stahlbomben unter hohem Druck in den Handel

An der Qualität dieses Salzes werden von kaufmännischer Seite sehr große Ansprüche gestellt, und zwar sowohl mit Bezug auf das äußere Ansehen — rein weiße Farbe — wie auch auf gut ausgebildete Kristalle Zur Herstellung einer einwandfreien Ware ist daher peinlichste Sorgfalt und Reinlichkeit nötig Ein einziger Tropfen, der z. B. von einer eisernen Leitung in einen Kristallisierbottich hineinfällt, kann die ganze Lauge so völlig verderben, daß man nur gelbe Kristalle erhält.

Rohrig gibt an, daß dieses Salz zuerst von Muspratt dargestellt und beschrieben wurde Danach leitete Muspratt schweflige Säure in eine heiß gesattigte Losung von Pottasche, bis die Lösung grün gefärbt war und stark nach Säure roch. Beim Auskristallisieren erhielt er wasserhelle Kristalle von monoklinem Habitus; diese waren von großer Härte und hielten sich an der Luft recht gut. Muspratt fand fur das Salz die Formel: $K_2 S_2 O_5$, aufzufassen als ein durch $SO_2$ angereichertes Kaliumsulfit: $K_2 SO_3 + SO_2 = K_2 S_2 O_5$.

Die Herstellung im großen geht von anderen Produkten aus, und zwar stellt man sich zunächst eine Mischung her von Kaliummonosulfitlauge von 45 $^0$ Bé, wie schon beschrieben, und zwar in abgeklärter, reinster Form und von Kaliummetasulfitablauf, d. h. von Mutterlauge nach der Kristallisation des Kaliummetasulfites. Diese Mischung, im Verhaltnis von 1 : 1, wird in einem stehenden zylindrischen Gefaß, das gut verbleit ist und zur Erwärmung im Inneren eine Dampfschlange besitzt, und dessen Abziehvorrichtung ebenfalls verbleit ist, hineingedrückt und zuerst stark erwärmt; hierauf wird in dieses heiße Gemisch so lange 100 prozentiges schwefligsaures Gas aus einer Bombe eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark nach $SO_2$ riecht. Die Lauge zeigt alsdann eine Stärke von 41 $^0$ Bé. Nach dem Abstellen des $SO_2$-Gases wird der gesamte Inhalt des Gefäßes noch weiterhin auf etwa 90 $^0$ C warm gehalten und die beabsichtigte Klärung so gut als nur irgend möglich durchgeführt. Je reiner die Lauge, desto besser ausgeprägt fallen die Kristalle aus, worauf, wie schon bemerkt, im Handel ganz besonders gesehen wird.

Aus diesem Grunde bietet auch die Kristallisation der heißen Lauge einige Schwierigkeiten. Das fertige feste Produkt gelangt in zwei Formen zum Verkauf, entweder als gut ausgebildete Kristalle, die keine Bodenkruste zeigen sollen, oder in einer eigenartigen Form an Bindfaden oder dunnen Bleidrähten auskristallisiert. Es sind runde, lange Kristallsäulen von 4 bis 5 cm Durchmesser, nach unten zu von etwas geringerem Querschnitte. Zerschlagt man einen solchen Stab, so zeigt sich deutlich, wie die Kristallisation vom Mittelpunkte strahlenförmig ausgegangen ist; sie vollzieht sich in einfachen Bleikästen, über welche verbleite Stäbe gelegt werden; an diesen befinden sich die Bindfäden oder dünnen Bleidrahte, welche in die warm einlaufende fertige Lauge eintauchen, und an denen sich alsdann die Kristallisation vollzieht. Diese Kästen sind noch außerdem mit reinen Holzdeckeln gut zu verschließen, damit keine Verunreinigungen in die Lösung gelangen können.

Will man nun gut ausgebildete, größere Kristalle erzielen, so ist es nötig, daß die Lösung aus dem Sättigungskessel mit einer Auslauftemperatur zwischen 50 bis 60 $^0$ C in die Kristallisiervorrichtung gelangt. Hierzu wurde eine lange Rinne aus Blei benutzt. Aber auch die anderen Vorschläge, wie sie von Dr. Bock in seinen Patenten gemacht werden, lassen sich gut bei schwierigen Kristallisierungen benutzen. Die Abmessungen der Rinne betrugen 15 m Länge, 1 m Breite und 0,2 m Höhe; sie hatte nach dem Ende zu eine ganz schwache Neigung, damit der Strom, aus dem die Kristalle sich bilden sollten, ganz langsam abfließen konnte. Ließ man nun die fertige Lauge mit der angegebenen Temperatur in diese Rinne fließen, so setzten sich auf dem weiten Wege die Kristalle gut ausgebildet ab, und aus der Rinne selbst floß nur noch Mutterlauge ab, der Hauptmenge nach aus Kaliumbisulfitlösung bestehend.

Läßt man in eine derartige Rinne 3 Liter in der Minute einlaufen, so erhielt man in 24 Stunden 375 kg Salz. In 10 Tagen war dann die Rinne so voller Kristalle, daß sie entleert werden mußte, was mittels eines hölzernen Hammers geschah. Zur Herstellung der Lauge selbst benutzt man am besten drei Sättigungsgefäße, deren Größe sich nach der Produktion richtet, die man in 1 Tag erreichen will. Für die oben angeführte Erzeugung waren Gefäße von $4^1/_2$ cbm Inhalt genügend, da alsdann bei 180 Liter Einlauf in der Stunde in die Rinne ein Gefäß 24 Stunden reicht. Ferner ist bei drei Sättigungsgefäßen genügend Zeit vorhanden, durch ruhiges Stehenlassen eine gute, klare Lauge zu erzielen, zumal wenn schon dafür gesorgt wird, daß die zur Fabrikation erforderliche Monosulfitlauge von 45 $^0$ Bé klar zur Anlieferung kommt. Sollte eine solche beschriebene Rinne von 15 m Länge nicht zur Kristallisation ausreichen, so wird man sie einfach verlängern müssen; selbstredend wird alsdann die Ausbeute, auf das Quadratmeter berechnet, kleiner. Will man die Rinne nicht verlängern, so mischt man dem Ablauf aus der Rinne konzentrierte ursprüngliche Lösung von neuem zu, um die noch darin enthaltenen Kristalle zu gewinnen. Es müßte alsdann in dem Abflußkasten, der ebenfalls verbleit ist, eine Heizschlange vorhanden sein, um das Auskristallisieren zu verhindern. Um diese Lauge von neuem zum Sättigungsgefäß zu befördern, dient ein homogen verbleites Montejus; die Leitungsrohre sind gleichfalls aus Blei.

Der Ablauf ist in zweifacher Art zu verwenden. Die eine Hälfte läßt man nach Zugabe von ursprünglicher Lauge nochmals

durch die Rinne laufen, um noch so viel wie möglich Kristalle zu gewinnen, die andere Hälfte wird mit Kalilauge von 50° Bé bis zum neutralen Kaliumsulfit gesättigt und ist dann wieder zur Behandlung mit 100 prozentigem $SO_2$-Gas fertig Durch das langsame Abfließen in der Rinne, die etwa 6 cm Neigung besitzt, wird das Wachsen von großen Kristallen außerordentlich befördert Ist die Lauge trübe, so verhindert die fremde Beimischung dies, und es bilden sich nur kleine Kristalle, die unerwünscht und schwer verkäuflich sind

## Kalksalze.

Die Literatur gibt als genau untersuchtes Salz nur das neutrale Kalziumsulfit $Ca\,SO_3 + 2\,H_2O$ an. Die Existenz eines sauren schwefligsauren Kalziums, also Kalziumbisulfit, ist nicht nachgewiesen Zwar gibt Dammer[1]) an, daß Kalziumbisulfit durch Lösen von $Ca\,SO_3$, $2\,H_2O$ in $SO_2$ entsteht, während Röhrig[2]) in seiner schon öfters zitierten Arbeit über „Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze" besonders diesen Fall bei den Sulfiten des Kalziums genau untersucht hat und durch analytische Versuche zu dem Schluß kommt, daß das erhaltene Salz, auch wenn es aus stark $SO_2$-haltiger Lösung auskristallisiert, stets nur immer das neutrale ist. Hieraus ginge also hervor, daß ein Bisulfit des Kalziums nicht nachweisbar ist.

Auch Sackur[3]) erwähnt nur, daß bei der großen Löslichkeit des $Ca\,SO_3$, $2\,H_2O$ in wässeriger $SO_2$ vermutlich ein saures Salz, $Ca\,(HSO_3)_2$, entstehen würde.

Aber wie dem auch sei, in der Technik werden sowohl das neutrale Salz $Ca\,SO_3 + 2\,H_2O$ wie besonders die wässerige Lösung in überschüssiger, schwefliger Säure als sogen. „Sulfitlauge" in großem Maßstabe fabriziert und gebraucht.

## Herstellung von neutralem schwefligsauren Kalk.

Die Herstellung geschieht nach Anthon[4]) in ganz analoger Weise wie beim Chlorkalk, indem man in diesem Falle schweflige Säure in Gasform über gelöschten Kalk streichen läßt. Die Apparate hierzu sind entweder Kammern, in denen der Kalk auf verschiedenen Stockwerken in der Höhe von 3 bis 5 cm ausgebreitet liegt, oder auch Vorrichtungen, wie solche als sogen. „mechanische Apparate" bei

---

1) Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 2, 2, S. 313.
2) „Journal für praktische Chemie" 145, S. 217ff.
3) Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg, Bd. 2, 2, S. 130.
4) Dingler, „Polytechnisches Journal", Bd 159, S. 137.

der Fabrikation des Chlorkalkes, besonders nach dem Deacon-Prozeß, benutzt werden. Letztere dürften noch bessere Dienste als die Kammern leisten, da die Absorption in kürzerer Zeit erfolgt. Wenn die zu verwendende schweflige Säure Anhydrid oder Schwefelsäure enthält, so müssen diese unbedingt entfernt werden, während Kohlensäure nicht schädlich ist. Die schweflige Säure selbst kann in einem Schwefelofen oder durch Rösten von Kies erzeugt werden; es ist auch nicht einmal ein hochprozentiges abgelöschtes Kalziumoxyd nötig, da die schweflige Säure noch vorhandene Kohlensäure austreibt. Von großer Wichtigkeit ist der Wassergehalt des Kalkes; wird nämlich der gebrannte Kalk nur mit so viel Wasser abgelöscht, daß Kalziumhydroxyd entsteht, so wirkt die schweflige Säure in der Weise ein, daß auf 1 Äq. schweflige Säure 2 Äq Kalk kommen. Es würde sich dann nur eine Mischung von neutralem, schwefligsaurem Kalk und freiem Kalk ergeben. Der Grund liegt darin, daß schwefligsaurer Kalk 2 Moleküle Wasser enthält, welche zu seiner Existenz unbedingt nötig sind. Daher muß der zur Darstellung des Salzes erforderliche Kalk mit so viel Wasser abgelöscht werden, daß obiges Verhältnis erreicht wird, also auf 56 $CaO$ 36 $H_2O$, was stets durch die Analyse genau kontrolliert werden muß. Ist der Kalk zu naß, so entsteht feuchter schwefligsaurer Kalk, der entweder so zum Versand kommen müßte oder mit Unkosten zu trocknen wäre, auch leidet die Qualität des Salzes darunter. Das Produkt muß so aus den Apparaten kommen, daß es sofort trocken verpackt werden kann. Der zu verwendende Kalk ist vor der Sättigung zu sieben. Die Gasmenge zur Sättigung richtet sich nach der darzustellenden Menge; in mechanischen Apparaten würde man so arbeiten, daß beim Verlassen der Apparate sofort ein fertiges Produkt in die Fässer fällt, genau in derselben Weise wie beim Chlorkalkprozeß. Je mehr die Sättigung vorschreitet, desto mehr nimmt das Produkt eine blaßgelbe Farbe an Um den Sättigungsgrad zu prüfen, kann man eine mechanische Probe anstellen. Schüttelt man nämlich eine kleine Menge in einer Glasflasche gut durcheinander, so verschwindet der Geruch nach schwefliger Säure, den die Probe besitzt, solange noch keine vollkommene Sättigung eingetreten ist.

Solange der Kalk lebhaft absorbiert, findet eine Luftverdünnung statt, nach beendeter Sättigung aber eine Luftverdichtung, also geringer Überdruck. Letzterer tritt dann besonders ein, wenn man solches Kalziumoxyd anwendet, das Kohlensäure enthält oder nach dem Brennen wieder aus der Luft Kohlensäure angesogen

hat Man muß also den Überdruck, der etwa aus den Apparaten austritt, prüfen, ob er durch Kohlensaure oder schweflige Säure entstanden ist. Die Ausbeute stellt sich so, daß man für 100 kg frisch gebrannten Kalk (ungelöscht) ungefähr 275 kg fertiges pulverförmiges, trocknes Produkt bekommt, also auf 100prozentigen Kalk ein Ausbringen von 98,7 %.

## Herstellung der sogen. „Sulfitlauge".

(Auflosung von $CaSO_3 + 2\,H_2O$ in wässeriger schwefliger Säure.)

Diese Lauge wird trotz der eingangs gemachten Bemerkung doch in der Praxis mit dem Namen Kalziumbisulfitlauge bezeichnet, müßte also der Formel $Ca(HSO_3)_2$ entsprechen.

Das amerik. Patent 889132 von H. Howard will eine Kalziumbisulfitlauge in folgender Weise herstellen Da die Fabrikation mit gewöhnlichen verdünnten Kiesofengasen schwierig und langwierig ist, so laßt man die schwefligsauren Gase erst durch Wasser absorbieren. Aus dieser so erhaltenen Lösung wird durch Austreiben ein hochprozentiges schwefligsaures Gas gewonnen, welches nunmehr von Kalkmilch aufgenommen wird.

Diese Absorption der schwefligen Saure in Wasser und ihre Austreibung hat aber ihre großen technischen Schwierigkeiten, so daß man wohl überall doch mit den gewöhnlichen Kies- oder Schwefelofengasen arbeiten durfte

Die Darstellung von Kalziumsulfit in wässeriger schwefliger Säure als Lösung wird in größtem Maßstabe bei einer Anzahl von Zellulosefabriken ausgeführt. Als Rohmaterialien kommen Kalkstein, Dolomit, gebrannter Kalk und schwefligsaure Gase aus Schwefelöfen oder Röstöfen jeglicher Art in Betracht.

Die Fabrikation dieser Losung, gewöhnlich kurzweg „Sulfitlauge" genannt, geschah früher meistens, aber auch jetzt noch bisweilen, in einem Turme, welch letzterer das charakteristische Merkmal einer jeden Zellstoffabrik darstellt. Dieser Turm wurde mit Kalksteinstücken oder ähnlichem Material, wie Dolomit, bis zu 100 mm Größe gefüllt. Er ist aus Holz konstruiert und steht gewöhnlich über einem gemauerten Behälter. Man muß wegen der Schwierigkeiten im Betriebe stets mehrere solcher Türme zur Verfügung haben. Sie sind 30 bis 35 m hoch und sind eigentlich zylindrische Röhren aus gutem, festem Holz Die Fugen sind völlig ausgefüllt, auch ist jeder Turm ganz mit Teer bestrichen. Unten müssen naturgemäß die Ausmaße größer genommen werden, da hier der ganze Inhalt des Turmes zur Geltung kommt. Im

unteren Teile liegt ein Rost aus Balken, die ähnlich wie Roststäbe geformt sind. Oben über dem eigentlichen Turme befindet sich ein Wasserbehälter, aus welchem durch einen Verteiler der Kalkstein bespült wird Es ist auch möglich, durch eine größere Wassermenge, falls erforderlich, den Turm ganz leer zu spülen. Durch eine gut verschließbare seitliche Öffnung oben am Turme erfolgt die Füllung. Der Turm steht innerhalb eines richtig konstruierten Gerüstes und wird durch ein Dach abgedeckt. Die Füllung geschieht durch Hand- oder Maschinenbetrieb. Vor Inbetriebsetzung eines Turmes muß eine Vorrichtung vorhanden sein, die gestattet, die schweflige Säure so lange ins Freie abzuführen, bis die richtige Zusammensetzung vorhanden ist.

Da es schwer zu erreichen ist, daß sowohl das Wasser zum Berieseln des Kalkes wie auch der unten in den Turm einmündende und aufsteigende Strom von schwefliger Säure alle Teile des Kalkes gleichmäßig berührt, hat man in dem Turm vorstehende Ringe angebracht, die eine Abführung des Wassers mehr ins Innere des Turmes und ein Stoßen der $SO_2$-Gase ermöglichen sollen.

Über die Vorgänge im Turme selbst ist zu erwähnen, daß sich ohne Zweifel erst neutraler schwefligsaurer Kalk unter Freiwerden von Kohlensäure bilden wird, daß dann weiter auch freie schweflige Säure entsteht, die den in reinem Wasser schwer löslichen schwefligsauren Kalk nunmehr glatt auflöst. Das Arbeiten mit einem solchen Turme hat nun große Schwierigkeiten; sie liegen sowohl in der Bereitung des Produktes selbst, wie auch in der Art und Weise, einen regelrechten Betrieb durchführen zu können. Da die Berührung von Wasser und schwefliger Säure mit dem Kalkstein, wie schon erwähnt, sich nicht vollkommen vollzieht, so muß die resultierende Lauge sehr häufig auf ihre Stärke hin abgespindelt werden, wonach alsdann besonders die Wasserzufuhr zu regeln ist; dies dürfte aber nur das kleinere Übel sein, da je nach den angewandten Rohmaterialien häufig eine Verstopfung des Turmes eintreten wird. Verfasser hat bei Darstellung des Thiosulfates mit einem Turm ähnlicher Konstruktion gearbeitet, der sich nach einiger Zeit auch stets verstopfte, obgleich er neben schwefligsaurem Gas nur mit Lauge berieselt wurde, und sich während des Prozesses geringe Mengen Gips bildeten; allerdings war der fragliche Turm bis oben hin mit dachförmigen Hölzern ausgesetzt

Aber auch ein solcher Turm bei der Sulfitlaugendarstellung wird und muß sich nach mehr oder weniger Zeit zusetzen, da die

Füllung viel zu ungleich ist und an verschiedenen Stellen sich das Aufschließen des Kalkes nur unvollkommen vollziehen wird. Das Gas hat zum Durchgange nur noch einige enge Kanäle zur Verfügung, der Querschnitt für die Menge von schwefliger Säure und Luft ist zu gering geworden, die Kies- bezw Schwefelöfen stoßen aus, und der Turm muß, um der Verstopfung abzuhelfen, ganz abgestellt werden. Oft gelingt es zwar, durch Ausziehen von einigen Lagen Kalkstein diesem Übelstande abzuhelfen und die Verstopfung dadurch zu heben, meistens muß aber der ganze Turm ausgepackt und leer gespült werden und erhält alsdann noch obendrein eine neue Füllung. Zur vollständigen Absorption der schwefligen Säure schaltet man mehrere Türme hintereinander und kühlt das Gas sorgfältig vor seinem Eintritt, um etwa sublimierten Schwefel abzufangen.

Um die Verbesserung dieser Fabrikation hat sich zunächst Dr. Kellner verdient gemacht. Er verließ die Verwendung von Türmen, verlegte die Laugenbereitung in eine Anzahl von Gefäßen und drückte den Gasstrom durch diese Gefäße hindurch Schubert[1]) gibt an, daß eine solche Art der Sulfitlaugenfabrikation auf dem bedeutendsten Werke der Zellstoffabrikation in Waldhof bei Mannheim mit Vorteil in Betrieb war. Dr. Kellner bezeichnet es mit dem Namen Bottichverfahren, und es besteht darin, daß die gereinigten und gekühlten $SO_2$-Gase mittels Kompressors durch eine Batterie von Bottichen gedrückt werden, in denen sich Wasser und Kalkstein befinden. Es wird nach dem Gegenstromprinzipe gearbeitet, so daß das frische $SO_2$-Gas schon auf die stärkste Lauge noch schließlich einwirkt.

Hat man z B. fünf Bottiche zur Verfügung, so werden diese terrassenförmig aufgestellt, und es läuft die sich bildende Lauge durch Verbindungsstücke bis nach dem letzten; in den einzelnen Bottichen liegen auf durchlöchertem falschen Boden die Kalksteine, völlig mit Wasser bedeckt. Die von dem Kompressor angesaugte und fortgedrückte schweflige Säure kommt zuerst in einen Bottich, der keinen falschen Boden hat und auch keine Kalkfüllung besitzt, sondern nur die Lauge der anderen aufnimmt Das hier noch übrig bleibende Röstgas tritt durch ein Bleirohr in den unteren Boden des weiter oben stehenden Bottichs und wird über die Fläche desselben durch ein Schlangenrohr verteilt, also so dem Wasser und Kalkstein zugeführt; dasselbe geschieht auch in den anderen

1) Die Zellulose und Zellstoffabrikation, 2. Auflage, S. 62.

Bottichen In dem am höchsten stehenden Bottich soll nur die sich entwickelnde Kohlensaure entweichen. Die Fig. 20 gibt eine derartige Anlage wieder. Es bedeuten darin. *I* bis *V* die Laugen-

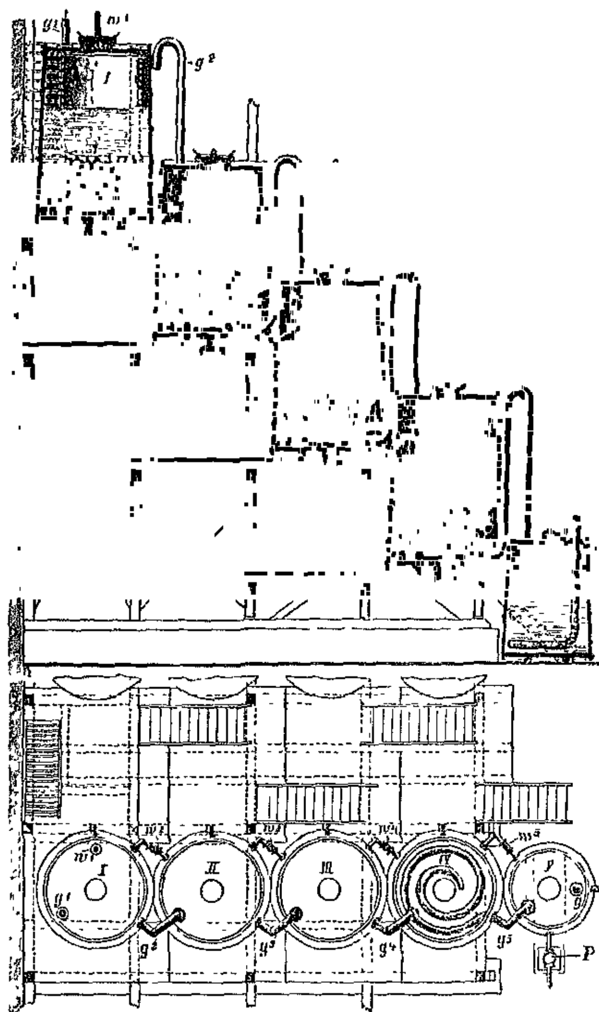



Fig. 20

botticbe; $w^2$, $w^3$, $w^4$, $w^5$ die Verbindungsrohre; $w^1$ Wasserzufluß; *g* Eintrittsrohr für das schwefligsaure Gas unter Druck; $g^2$, $g^3$, $g^4$ $g^5$ Weiterführungsrohre für nicht absorbiertes Gas; $g^1$ Austrittsrohr für Luft und Kohlensäure; *P* Laugenmesser.

Wesentlich günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei der Fabrikation der Sulfitlauge, wenn man statt des Kalksteines den,

wenn auch teureren Ätzkalk in Form von Kalkmilch anwendet. Das Prinzip besteht hier alsdann darin, daß die schweflige Säure in sogen „Kammerapparate", in denen sich Kalkmilch befindet, eingeleitet wird, und zwar in der Weise, daß sie am Boden einer jeden Kammer eintritt und oben, zum Teil verbraucht, dieselbe verlaßt, um dann in gleicher Weise in eine nachste Kammer einzutreten. Diese Kammern sind gemauerte, runde oder eckige Kästen. Der Zug in dem ganzen Systeme vom Ofen durch sämtliche Kammern wird am Ende derselben durch einen Exhaustor bewirkt. Besonders Flodquist in Gothenburg hat diese Art von Darstellung von Sulfitlauge ausgebildet Für den Fall, daß er zehn Kammern aufstellte, richtetete er es so ein, daß die abfließende Sulfitlauge eine Starke von 5 ⁰ Bé erreichte. Auch der Englander Dougall hat sich in ahnlicher Weise ein solches Kammerverfahren patentieren lassen (amerik. Patent 311 595) Er druckt das sehr gut gekühlte Gas durch die einzelnen Kammern, die er mit Rührwerken versieht, um eine schnelle Absorption zu erzielen. Ist die erste Kammer mit der gewünschten Stärke fertig, so wird das Gas und das Gebläse abgestellt, die Lauge abgelassen; es läuft dann die Lösung der zweiten Kammer in die erste, dasselbe geschieht auch bei den anderen, und dann wird diese Flüssigkeit bis auf die erforderliche Starke gebracht.

Ganz besondere Verdienste um die Ausbildung des auf diesem Prinzipe beruhenden Verfahrens hat sich Dr. Frank in Charlottenburg erworben. In dem zitierten Buche von Schubert, aus dem auch die vorstehenden Angaben entnommen sind, wird ein Vortrag von Dr. Frank erwähnt, in dem er selbst sein Verfahren folgendermaßen schildert.

Dr. Frank erwähnt zunächst die schon bekannten Nachteile der Türme, die mit Kalkstein gefüllt werden; er erwähnt, daß bei zu harter Ware sich Löslichkeitsschwierigkeiten einstellen, und daß bei zu weichem Material die Masse zusammensinkt, wodurch ein unregelmäßiger Durchgang des Gases stattfindet; auch wird als weiterer Übelstand erwahnt, daß sich ein Teil der schwefligen Säure zu Anhydrid oder Schwefelsäure oxydiert und dann Gips bildet.

Bei den Batterien mit Kompressor ist zwar für den Gasdurchlaß keine Gefahr vorhanden, aber die Verschlammung und das Vergipsen bleibt bestehen. Beide Methoden liefern wegen des Überschusses an Kalk Laugen, zwar reich an schwefligsaurem Kalk, aber arm an freier schwefliger Säure. Es ist daher die Anwendung von gelöschtem Ätzkalk in Wasser nur zu empfehlen, da die

schweflige Säure durch die Kalkmilch leicht vollstandig und ohne wesentliche Oxydation aufgenommen wird. Der Betrieb ist zwar nicht kontinuierlich, aber dafür kann man den Kalkgehalt für die Laugen genau festlegen und nötigenfalls ändern. Das Gas kann durch die Kalkmilch gesaugt oder gedrückt werden; ersteres ist nicht so zu empfehlen, da der Injektor zur Erzeugung des Vakuums viel Dampf beansprucht. Es wird auch beim Saugen weniger Gas aufgenommen als beim Drucken.

Dr. Frank hat nun einen Apparat nach seinen Ideen konstruiert und gibt für ihn folgende Vorteile an:

1. In dem Apparate lassen sich zu allen Jahreszeiten stets gleichmäßige Laugen herstellen.

2. Es kann zu jeder Zeit der Betrieb unterbrochen und von neuem wieder aufgenommen werden.

3. Die Betriebskraft ist gering: 5 bis 6 P. S. fur etwa 30 cbm Lauge in 24 Stunden, an Arbeitern ist nur ein Mann nötig.

4. Die Ausnutzung des Röstgases ist vollständig; es finden keine Belästigungen statt, und der Raum für eine Anlage ist nur gering

5. Durch die vollkommene Ausnutzung von Schwefel und Kalk finden große Ersparnisse statt, da Betriebs- und Herstellungskosten billig sind.

6. Der Apparat ist übersichtlich, bequem und in allen Teilen leicht zugänglich; empfindliche Teile sind nicht vorhanden.

7. Auch ist der Apparat für schwefelhaltige Materialien, also Kies, Gasmasse usw. zu benutzen.

Obwohl letzteres angezweifelt worden ist, so muß Verfasser doch darauf aufmerksam machen, daß ohne Zweifel auch mit Kiesofengasen ein gutes Produkt erzielt werden wird und eine Oxydation bis zu Sulfat nur in unwesentlicher Menge zu erwarten ist. Es müßte dies sonst in gleicher Weise bei dem schon beschriebenen Verfahren für Natriumbisulfit eintreten, was keineswegs der Fall ist, da das Salz stets bis zu einer Reinheit von 99,5 % erhalten werden konnte.

Der Apparat von Dr. Frank besteht aus folgenden Teilen: Durch eine Luftpumpe wird dem völlig geschlossenen Schwefelofen die nötige Luft zugeführt, und zwar in der Weise, daß hochprozentige schwefligsaure Gase erhalten werden. Der Ofen, sowie die dahinter liegenden Teile, Kühler und Staubkammer, sind gut gekühlt. Es ist eine Vorrichtung getroffen, daß auch etwa sublimierter Schwefel noch zur Verbrennung kommen kann. Von der Staubkammer

gelangen die Gase in einen Röhrenkühler, der nach dem Gegenstromprinzip arbeitet, und dann in einen kleinen Wäscher, um die sich immer bildende Anhydrid- bezw. Schwefelsäuremenge ab-

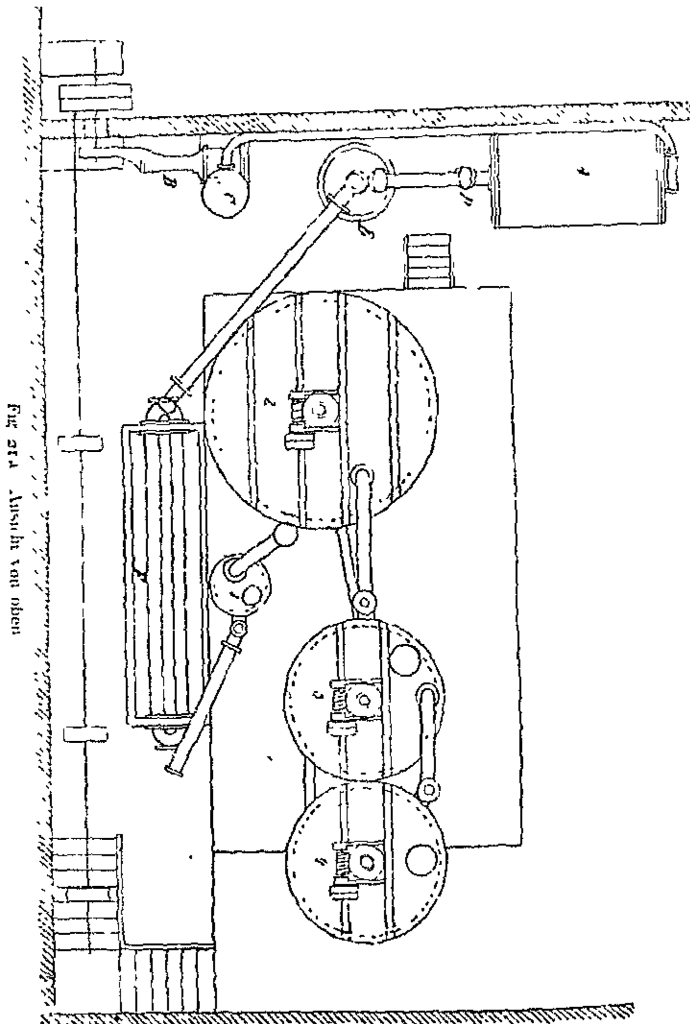


Fig. 21a. Ansicht von oben

zufangen. Hierauf treten die Gase in die Absorptionsbatterien, gebildet aus drei Gefäßen; letztere sind in verschiedenen Höhen aufgestellt, das frische Gas tritt in die schon am meisten gesättigte Kalkmilchlösung nebst dem zugehörigen Wasser ein, passiert dann das zweite Gefäß, gefüllt mit stärkerer Kalkmilchlösung, und gelangt endlich zum letzten Gefäß, das ganz frische

Kalkmilch enthält. Hier werden die letzten Reste des Röstgases zurückgehalten. Die ersteren zwei Gefäße sind dicht geschlossen, das dritte kann offen bleiben. Ist die Lauge im ersten Gefäß fertig, was durch Abspindeln festgestellt wird, so wird Ofen und Pumpe abgestellt und die Lauge aus diesem Gefäß abgelassen. Aus dem nächststehenden Gefäß, das konzentrierte, halbgesättigte Kalkmilch enthält, wird unter Zugabe von Wasser das untenstehende von neuem gefüllt, während in dieses Bassin nunmehr die Lauge vom obersten Gefäß eingelassen wird, und dieses endlich mit starker Kalkmilch frisch beschickt wird. Die Ablöschkästen für den Ätzkalk befinden sich noch über diesem Gefäß Ist der Ofen nun ebenfalls mit neuem Schwefel beschickt, so ist der Betrieb nach etwa 30 Minuten wieder in vollem Gange. Der Apparat läßt sich nach den Auslassungen von Dr. Frank auch für kontinuierliches Arbeiten einrichten, also ständiger Zu- und Abfluß der Laugen, aber Dr. Frank zieht doch die unterbrochene Arbeit vor, da die Kontrolle für eine richtige Stärke der Sulfitlauge auf die beschriebene Weise am ehesten zu erreichen ist. Die Ausnutzung des Schwefels in diesem Apparat beträgt 95 %, wenn der Schwefel 98 % enthält Was die Zusammensetzung der Lauge anbetrifft, so ist Dr. Frank auf Grund von Untersuchungen zu dem Resultat gelangt, daß der Kalkgehalt in der Lauge so niedrig wie möglich zu halten ist, da seine Hauptwirkung nur auf der freien aktiven schwefligen Säure beruht Ein

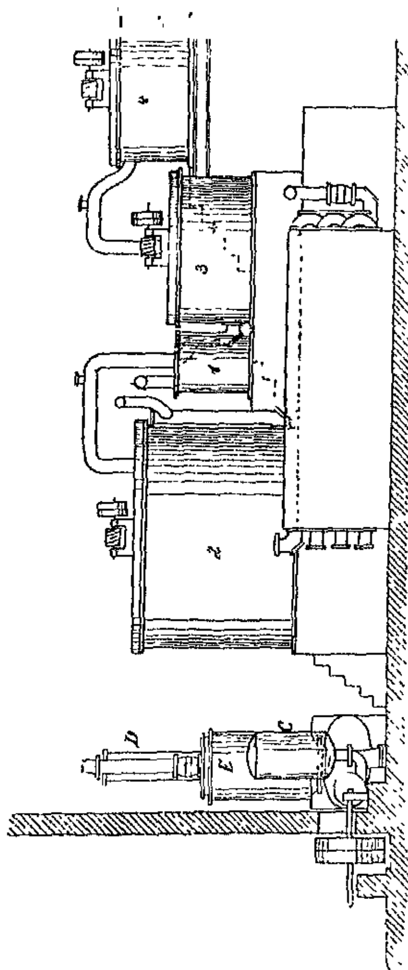


Fig. 21 b. Ansicht von der Seite

hoher Kalkgehalt erfordert demgemäß unnötig hohen Verbrauch an schwefligsaurem Gas.

Die Fig. 21 a u. b zeigen den Laugenapparat von Dr. Frank. Es ist: *A* Schwefelofen, *B* Luftpumpe, *C* Windkessel, *D* Kühler für die heißen $SO_2$-Gase, *E* Staubkammer, *F* Röhrenkühler, *1* Gaswascher, *2* Bottich für beinahe fertige Sulfitlösung, *3* Bottich für stärkere Kalkmilch, *4* Bottich für frische Kalkmilch.

Als ein besonderes Verfahren zur Darstellung von Sulfitlaugen in kontinuierlicher Art und Weise möge noch das Verfahren des Engländers Partington erwähnt werden. Es besteht im wesentlichen darin, daß Wasser oder irgend eine alkalische Lösung durch die zunehmende Schwere aus einem Gefäß zum anderen übertritt, während das schwefligsaure Gas dieser Richtung entgegen die einzelnen Behälter durchstreicht. Die Behälter sind aus Holz, von zylindrischer Form und mit Deckel und Rührwerk versehen. Während also die Lauge in geeigneter Vorrichtung durch ihre Schwere den Weg in genau reguliertem Strahle durchlauft, wird das Gas am Ende der Batterie mittels eines Exhaustors durchgesogen. Auch in diesem Falle ist das eintretende Gas sehr gut gekühlt. Der Apparat bedarf zweifellos einer aufmerksamen Wartung, damit die Sulfitlauge stets in gleicher Stärke abläuft, weshalb auch darauf zu achten ist, daß die Kalkmilchlösung in stets gleicher Stärke aufgegeben wird, und der Gehalt an Gas ebenso regelmäßig ist. Dieser Apparat soll auch für die Herstellung von Sulfit- und Bisulfitlauge aus anderen Produkten als nur Kalkmilch dienen. —

Von den Verbindungen mit schwefliger Säure, die die Praxis herstellt, die aber nur in geringem Umfange fabriziert und gebraucht werden, sollen hier noch die folgenden Erwähnung finden: Ammoniumsulfite, Magnesiumsulfite, Zinksulfite und Tonerdesulfite.

## Ammoniumsulfite.

Die Literatur gibt an: ein neutrales Salz gemäß der Formel $(NH_4)_2 SO_3 + H_2O$; ferner ein saures Ammoniumsulfit, entsprechend dem Pyrosulfit von der Zusammensetzung $(NH_4) S_2 O_5$. Muspratt[1]) gibt auch ein basisches Sulfit $2 (NH_4)_2 SO_3 \cdot 2 NH_3 \cdot 3 H_2O$, das aber weder von Marignac noch von Röhrig[2]) hergestellt werden konnte. Eigentümlicherweise wird ein saures schwefligsaures Ammonium nirgends erwähnt, das der Formel $(NH_4) HSO_3$ entsprechen müßte[3]).

1) „Phil. Mag." [3] 30, 414; 1847.
2) „Journal für praktische Chemie" [2] 37, 217. 1888.
3) Auch nicht erwähnt in Abegg, Anorg. Chemie 3, 3, S. 288 ff.

In erster Linie kommt in Frage das neutrale Ammoniumsulfit; dieses wird hergestellt durch Einleiten von schwefliger Saure in stark abgekühlte konzentrierte Ammoniakflüssigkeit und Auskristallisierenlassen nach der Neutralisation. Röhrig erwähnt, daß, wenn man das Abkühlen unterließe, man durch die energische Absorption eine Temperatur in der Flüssigkeit bis zu 98° erhält, und daß in solchen Lösungen ein dem pyroschwefligsauren Kalium entsprechendes Ammoniumsalz entstande. Zur Darstellung auf technischem Wege empfiehlt Lachomette[1]) die Produkte, welche bei der Leuchtgasreinigung entstehen. Die sogen. Gasreinigungsmasse enthält den Schwefel der Kohle und kann durch gewöhnliches Rösten in schwefligsaures Gas übergeführt werden. Dieses leitet man in die Lösung von Ammoniak, das ebenfalls bei der Gasbereitung entsteht. Dieser Gedanke ist gerade in letzter Zeit, wenn auch in anderer Form, von Burkheiser in die Praxis umgesetzt worden. In den D. R. P. Nr. 212209, 215907, 217315 wird angegeben, wie direkt beim Gasreinigungsprozeß schwefligsaures Gas und Ammoniakgas katalytisch aufeinander wirken sollen, um sofort Salze zu bilden. Burkheiser will also das lastige Einleiten von Ammoniak in Schwefelsäure zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak vermeiden. Der Erfinder erwähnt, daß er bei seinem Prozeß in erster Linie die schwefligsauren Salze des Ammoniums erhalte, und für den Fall, daß für letztere ein großer Bedarf vorläge, wäre hier der Weg zu einer billigen Fabrikation durchaus gegeben. Burkheiser erwähnt ferner auch, daß er je nach den Umständen neutrale oder saure schwefligsaure Ammonsalze erhalte, wodurch wohl festgestellt ist, daß ein saures schwefligsaures Ammonium der Formel nach $(NH_4)HSO_3$ existiert. Die Umwandlung der schwefligsauren Salze in solche von schwefelsaurem Typus geht an der Luft ohne Verluste in verhältnismäßig kurzer Zeit vor sich. Die schwefligsauren Ammonsalze müssen also, wenn sie als solche gebraucht werden, sorgfältig von Luftzutritt abgeschlossen werden.

Das Ammoniumpyrosulfit erhielt Marignac durch Übersättigen der Lösung des neutralen Ammoniumsulfites durch Schwefeldioxyd und Verdunsten im Vakuum. Es kristallisierte dann in rhombischen, sehr zerfließlichen Kristallen aus, ein Grund, der für praktische Verhältnisse schwer ins Gewicht fallen mußte.

---

1) „Chem. Zentralblatt“ 1889, 485.

## Magnesiumsulfite.

Magnesium bildet mit schwefliger Saure nur neutrale Salze, die sich in wässeriger, schwefliger Säure auflösen; aber auch aus solchen Losungen erhält man durch Kristallisation nur neutrale Salze Die Darstellung von neutralen schwefligsauren Salzen erfolgt in der Weise, daß das Gas in Wasser eingeleitet wird, in dem sich kohlensaure Magnesia oder Magnesiumoxyd fein verteilt vorfindet Das entstehende Salz oxydiert sich leicht an der Luft. Nach Rammelsbergs Untersuchungen kommt einem neutralen Magnesiumsulfit die Formel zu: $MgSO_3 + 6 H_2O$. Muspratt beschreibt zwar auch ein Salz mit $3 H_2O$, das aber nur durch Kristallisation in einer erwärmten Lösung erhalten werden konnte.

## Zinksulfite.

Bei Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf fein verteiltes Zinkoxyd findet nach längerer Zeit eine Lösung statt. Man kann durch Kristallisation ein neutrales Salz erhalten, das nach den Analysen von Rammelsberg folgende Formel hat: $2 ZnSO_3 + 5 H_2O$. Das Zinksulfit wird auch erhalten durch Fällung aus Zinksalzen. Bringt man z. B. Zinksulfat und Natriumsulfit in molekularen Lösungen zusammen, so entsteht ein Salz von der Formel $2 ZnSO_3 + 2 H_2O$. Bei anderen Konzentrationen erfolgt zwar die Kristallisation sehr langsam, aber liefert dann schön ausgebildete trikline Prismen von derselben Zusammensetzung. Immerhin ist die Zusammensetzung der einzelnen Salze noch nicht endgültig festgelegt. Drucker[1]) gibt an, daß nach Fordos und Gélis sich aus Zink und wässeriger schwefliger Saure direkt $ZnSO_3 + 2 H_2O$ bilden soll. Hiergegen erheben Rammelsberg und Muspratt Einspruch. Ersterer wie auch Marignac erhielten aus Zinkoxyd und wässeriger schwefliger Säure luftbestandige, wenn auch kleine Kristalle der Formel $2 ZnSO_3 + 5 H_2O$.

Eine technische Darstellung von Zinksulfit, wenn auch in erster Linie darauf beruhend, Zink aus Erzen zu extrahieren, geben West und Clemons im D. R. P 63085 an. Der Patentanspruch lautet: „Ein Verfahren zum Abscheiden von Zinkerzen, darin bestehend, daß das beim Rösten von Erzen sich entwickelnde schweflige Säure haltige Gas mit Wasserdampf gemischt bei Luftabschluß auf geröstetes Zinkoxyd einwirkt, wobei das letztere in lösliches schwefligsaures Zink übergeht" Im Gegensatze zu anderen schwefligsauren Metallsalzen ist also das Zinksalz im Wasser lös-

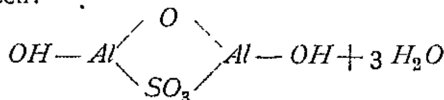
1) Abegg, Anorganische Chemie Bd 2, 2, S. 367, 1905

lich und kann dann bei genügender Konzentration zur Kristallisation gebracht werden

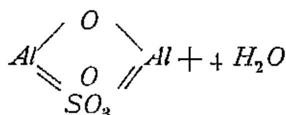
Lange und Kosmann benutzen nach D.R.R. 57761 diese Zinksulfitlauge, um aus ihr mittels des elektrischen Stromes metallisches Zink abzuscheiden.

## Tonerdesulfite.

Röhrig[1]) gibt an, daß die von Berthier ausgesprochene Meinung, aus einer Lösung von Tonerdehydrat in wässeriger schwefliger Säure falle das Hydrat wieder aus, von Gogginsberg widerlegt worden sei. Muspratt analysierte ein in obiger Weise erhaltenes Material und fand ein basisches Tonerdesulfit. Wenn frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Tonerdehydroxyd in Wasser suspendiert und alsdann mit Schwefeldioxyd behandelt wird, so ist die entsprechende Lösung mattgrau gefärbt und ergibt beim Eindampfen ein graues, feinkörniges Pulver, das sich in kalter, wässeriger schwefliger Säure löst, beim Erwärmen das Gas abgibt und in Tonerde übergeht. Dieses graue Pulver ergab nach der Analyse eine Zusammensetzung gemäß der Formel $Al_2 O_3 SO_2 + 4 H_2O$ und bestätigt damit die Angaben von Gogginsberg. Auch spricht Röhrig die Ansicht aus, daß ein Teil des Kristallwassers Konstitutionswasser sei; dann würde man folgende zwei Formeln erhalten:




oder aber




Dammer[2]) gibt an, daß Sentari und Manzoni molekulare Mengen von Aluminiumsulfat und kristallisiertes Natriumsulfit mit möglichst wenig Wasser bei Wasserbadtemperatur behandelten; hierbei bleibt das entstehende Aluminiumsulfit in Lösung, während schwefelsaures Natrium auskristallisiert. Bei 74⁰ scheidet sich alsdann aus der Lösung ein Salz aus, das die Formel $Al_2 O_3 SO_2 + 4 H_2O$ hat Dieses basische Salz verliert beim Erwärmen Wasser und schweflige Säure, so daß schließlich nur Tonerde übrig bleibt.

Es existiert nur ein basisches Salz.

---

1) Siehe frühere Fußnote.

2) „Zeitschr f. Anorg. Chemie" 3, S. 98, 1893.

IV. Kapitel.

# Die Verwendung der Sulfite und Bisulfite.

In vielen Fallen kommt es darauf an, sich ohne große Schwierigkeiten schwefligsaures Gas in größerem Maßstabe herstellen zu können. Wenn man erwagt, daß das Natriumbisulfit bis zu 62% $SO_2$ enthält, so könnten demgemäß aus 100 kg dieses Salzes 62 kg $SO_2$ in der Weise frei gemacht werden, daß das Bisulfit z. B. durch Schwefelsäure zersetzt würde. Man würde in einem solchen Falle nicht nur das schwefligsaure Gas gewinnen, sondern könnte auch noch den Rückstand auf schwefelsaures Natrium verarbeiten Zwar soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß schweflige Säure in großen Mengen als flüssiges Schwefeldioxyd in den Handel gebracht wird. Indes hat diese Art bei der Verwendung, ganz gleichgültig zunächst für welchen Zweck, mancherlei Unbequemlichkeit Der Versand solcher Bomben, gefüllt mit Schwefeldioxyd unter hohem Druck, unterliegt gewissen Vorschriften beim Transport. Der Inhalt der Gefäße steht zu ihrem Eigengewichte in einem großen Mißverhältnis, und für weitere Strecken wird die Rücksendung solcher schweren Bomben ziemlich kostspielig sein. Auch die Entnahme von Gas aus derartigen Bomben erfordert ein tadelloses Funktionieren des Reduzierventils, eines Apparates, der teuer und öfters reparaturbedürftig ist Diese Übelstände treten nicht ein, wenn die schweflige Säure aus hochprozentigen Salzen unter Zuhilfenahme von chemischen Agentien erzeugt wird, wozu die Bisulfite in erster Linie geeignet sind. Das auf solche Weise erhaltene Gas kann als Auflöse- oder Reduktionsmittel dienen z. B. für Arsensäure, Chromsäure, Eisenoxydsalzen, oder auch als Fallungsmittel für Selen und Tellur.

In sehr großen Mengen wird die schweflige Saure von den Werken der organischen Farbindustrie verwendet, und zwar in jeglicher Form, als Gas, wässerige Lösung oder Salze. Es kommen in erster Linie die billigen Natronsalze in Betracht, besonders das Natriumbisulfit in fester oder Laugenform, letztere in Stärke von 25 bis 40° Bé. Sie dient in solchen Fällen als gutes Reduktionsmittel.

Das Schwefeldioxyd ist weiter als Bleichmittel sehr geschätzt; es wird alsdann benutzt für tierische, stickstoffhaltige Fasern und Stoffe, wie z. B. Seide, Wolle, Federn, Badeschwamme, Darmsaiten, Leim, Borsten, Schweinsblasen u. a. m., für Waren aus Stroh (Hüte) und Korbmacherarbeiten. Als Vorarbeit für den Bleichprozeß selbst ist eine Behandlung mit Soda und Seife erforderlich, um fetthaltige Stoffe zu entfernen. Bei tierischen Stoffen ist die schweflige Saure nicht durch andere Hilfsmittel wie Chlor oder übermangansaures Kali ersetzbar, da solche Stoffe nachher leicht gelb werden. Auch Malz und Rohrzucker lassen sich durch Behandlung mit Schwefeldioxyd und seinen Salzen bleichen Als Antichlor dient die schweflige Säure für Wolle, Stroh und Papier, indem durch sie das überschüssige Chlor in wasseriger Lösung zu Salzsaure umgewandelt wird

Auch als Desinfektions- und antiseptisch wirkendes Mittel dient schweflige Saure, indem sie niedrige Organismen und Keime zerstört, die Garung und Fäulnis herbeiführen; endlich dient diese Säure zum Schwefeln des Weines wie des Hopfens Während das Natriumbisulfit in den Farbenfabriken zum größten Teil verbraucht wird, dient, obschon in Deutschland für Nahrungsmittel verboten, das neutrale schwefligsaure Natrium unter dem Namen „Konservesalz" zum Haltbarmachen von organischen Substanzen. Es wirkt konservierend bei Zuckersäften und wird dem Eigelb zugesetzt, das man in den Weißgerbereien gebraucht.

Beide Kalisalze, das flüssige Kaliumsulfit wie das Kaliummetasulfit finden Verwendung in der Photographie. Das letztere hat auch in die Farbentechnik Eingang gefunden und dient in der Brauerei als Zusatz zur Würze und Maische.

Die Salze des Kalkes, besonders die sogen. „Sulfitlauge", finden bei der Zellstoffherstellung ausgebreitetste Anwendung; die Wirkung der schwefligen Säure beruht bei diesem Prozesse darauf, die Pflanzenfasern, die mit Ausnahme der Baumwolle niemals freiliegend zu finden sind, sondern stets von mehr oder minder leicht oder schwer löslichen Bestandteilen umgeben werden, auf chemischem Wege von diesen Umhüllungen zu befreien. Es geschieht dies durch einen Kochprozeß, der mit verschiedenen Agentien arbeitet, meist aber mit Sulfitlauge. Der ganze Hergang vollzieht sich im wesentlichen in der Weise, daß zerkleinertes Holz in einem Kocher mit der Lauge unter Dampfdruck behandelt wird, und auf solchem Wege durch Auswaschen und weitere Zerkleinerung die Zellulose aus dem Zellstoff gewonnen wird.